ENCYCLOPÉDIE CHIMIQUE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION DE

M. FREMY

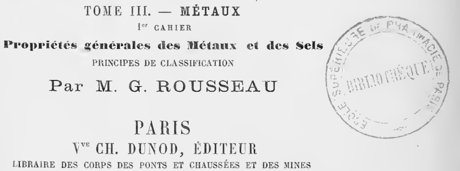
Membre de l'Institut, professeur à l'École polytechnique, directeur du Muséum
Membre du Conseil supérieur de l'Instruction publique

PAR UNE RÉUNION

D'ANCIENS ÉLÈVES DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DE PROFESSEURS ET D'INDUSTRIELS

ET NOTAMMENT DE

MM. **ARSON** et **AUDOUIN**, ingénieurs en chef des travaux chimiques à la Compagnie parisienne du Gaz
H. **BECQUEREL**, répetiteur a l'Ecole polytechnique; **BERTHELOT**, sénateur, membre de l'Institut
BOUILLET, ing. direct. de la maison Christophle: M. **BOURGEOIS**, preparat. du cours do chimio organ. au Muséum
BOURGOIN, professeur à l'École de pharmacie; **BOUTAN**, ingénieur des mines
CAMUS, directeur de la Compagnie du Gaz; AD. **CARNOT**, directeur des études de l'École des mines
CHASTAING, pharm. en chef de la Pitié; **CLEVE**, prof. à l'Université d'Upsal; CH. **CLOEZ**, répét. à l'Ec. polytech
CUMENGE, ingén. en chef des mines; **CURIE** (J.), maître de confér. à la Faculté des sciences de Montpellier
DEBIZE, ingénieur en chef des manufactures de l'État; **DEBRAY**, membre de l'Institut
DECAUX, directeur des teintures des manufactures de l'État; **DEHÉRAIN**, professeur au Muséum
DITTE, profes. à la Faculté des sciences de Caen; **DUBREUIL**, président de la Chambre de commerce à Limoges
DUCLAUX, professeur à l'Institut agronomique; **DUQUESNAY**, ingénieur des manufactures de l'État
EUVERTE, direct. des forges de Terre-Noire; **FUCHS**, ingénieur en chef des mines
DE FORCRAND, docteur ès sciences; **GAUDIN**, ancien élève de l'École polytechnique, professeur de chimie
GIRARD, directeur du Laboratoire municipal; **GRANDEAU**, direct. de la station agron. de Nancy
L. **GRUNER**, inspecteur général des mines; **GUNTZ**, docteur ès sciences
HENRIVAUX, directeur de la manufacture des glaces de Saint-Gobain; **JOANNIS**, docteur ès sciences
JOLY, maître de conférences a la Sorbonne; **JOULIE**, pharmacien en chef de l'hospice Dubois
JUNGFLEISCH, prof. à l'École de pharm.; **KOLB**, administrat. de la Soc. des manuf. des produits chim. du Nord
LEMOINE, ingénieur en chef des ponts et chaussées, répétiteur à l'École polytechnique
LEIDIÉ, pharm. en ch. de l'hôpital Necker; **LODIN**, ing. des mines; **MALLARD**, profess. a l'École des mines
MARGOTTET, professeur à la Faculte des sciences de Dijon
MARGUERITTE, président du Conseil d'administration de la Compagnio parisienne du Gaz
MARGUIN, ancien élève de l'École polytechnique; **MATHEY**, directeur des houillères de Blanzy
MEUNIER (Stanislas), aide naturaliste au Muséum; **MOISSAN**, agrégé à l'École de pharmacie
MOUTIER, examinateur de sortie à l'École polytechnique; **NIVOIT**, prof. à l'École des ponts et chaussées
ODENT, anc. élève de l'École polytechnique; **OGIER**, direct. du laboratoire de toxicologie à la préfect. de police
PABST, chim. princ. du Laboratoire municipal; **PARMENTIER**, prof. a la Faculté des sciences de Montpellier
PÉCHINEY, directeur des usines de prod. chim. du Midi; **PERSOZ**, directeur de la condition des soies
POMMIER, industriel; **PRUNIER**, prof. à l'École de pharmacie; **RIBAN**, direct. du labor. de chimie à la Sorbonne
SABATIER, prof. a la Faculté des sciences de Toulouse; **SARRAU**, prof. à l'École polytechnique
SCHLAGDENHAUFFEN, prof. à la Faculté de méd. de Nancy; **SCHLOESING**, prof. au Cons. des arts et métiers
SOREL, ancien ingénieur des manufactures de l'État; **TERREIL**, aide naturaliste au Muséum
TERQUEM, professeur à la Faculté de Lille; **URBAIN**, répétiteur a l'École centrale des arts et manufactures
VERNEUIL, professeur de chimie; **VIEILLE**, ing. des poudres et salpêtres
VILLIERS, agrégé à l'École de pharmacie; **VINCENT**, professeur à l'École centrale
VIOLLE, prof. à la Faculte des sciences de Lyon, et **WELDON**, membre de la Société royale de Londres, etc., etc



TOME III. — MÉTAUX

1er CAHIER

Propriétés générales des Métaux et des Sels

PRINCIPES DE CLASSIFICATION

Par M. G. ROUSSEAU

PARIS
Vve CH. DUNOD, ÉDITEUR
LIBRAIRE DES CORPS DES PONTS ET CHAUSSÉES ET DES MINES
49, Quai des Augustins, 49

1885

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES
DES MÉTAUX ET DES SELS
PRINCIPES DE CLASSIFICATION

Par Gustave ROUSSEAU

PREMIÈRE PARTIE
CLASSIFICATION DES ÉLÉMENTS

CHAPITRE PREMIER
LES PREMIERS ESSAIS DE CLASSIFICATION

§ 1er. — LES ÉLÉMENTS.

La notion concrète de *corps simples* ne peut servir de base à une classification rationnelle des substances réputées irréductibles. Ce n'est qu'à la condition de comparer entre elles les masses élémentaires, dont l'existence se révèle à nous par l'étude abstraite des phénomènes de la combinaison chimique, qu'il est possible d'imprimer à un essai de ce genre un caractère vraiment philosophique.

Les derniers progrès de la science nous ont conduit à envisager la plupart des corps simples, dans leur état actuel, comme constitués eux-mêmes par l'assemblage d'*éléments* plus simples. Ils ne se distinguent des corps composés que par l'identité de leurs dernières particules matérielles. Cette conception n'est pas sans analogie avec la doctrine ancienne de l'homéomérie; en la pour-

suivant dans ses dernières conséquences, on est amené à comparer les diverses modifications des corps simples, leurs *états allotropiques*, avec les modifications *isomériques* et *polymériques* des combinaisons.

Ainsi le phosphore sous ses deux états, les nombreuses variétés du soufre sont des *corps simples;* mais les densités de vapeur, les déterminations calorimétriques, etc., en démontrant leur complexité, ne permettent plus de les confondre avec les *éléments* dont ils représentent, en réalité, des produits de condensations divers.

Cette distinction fondamentale apparaît dans toute sa netteté, quand on compare l'*élément* carbone, dont la conception idéale résulte de l'étude des composés organiques, avec l'ensemble de corps simples isomériques : charbon, graphite, diamant.

Précisons cette notion par quelques développements :

Il résulte d'un grand nombre de déterminations, dues à M. Berthelot, que, dans la série des combinaisons de deux éléments en proportions multiples, c'est le composé le plus simple qui dégage le plus de chaleur. Les chaleurs de formation de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique font exception à cette loi. On trouve, en effet, $+25,8$ calories pour le premier, tandis que la formation de l'acide carbonique, par l'union directe de l'oxyde de carbone et de l'oxygène, dégage $+68,2$ calories. M. Berthelot attribue cette différence à la chaleur absorbée par le carbone, dans son actuel, pour se transformer en carbone élémentaire sous la forme gazeuse.

Il est probable que si l'on pouvait mesurer directement la chaleur de formation de l'oxyde de carbone, à partir de ce nouvel état du carbone, la quantité de calories dégagées dépasserait celle qui correspond à l'acide carbonique (68,2). En adoptant ce dernier nombre comme une limite inférieure, on voit que la chaleur absorbée par la transformation du carbone, correspond à une absorption de $-42,4$ calories.

On comprend donc comment la synthèse de l'acétylène C^2H, à partir des éléments, peut absorber -32 calories.

En réalité, il y a deux phénomènes dans cette formation : 1° une absorption de $-42,4$ calories correspondant à la transformation moléculaire du carbone; 2° un dégagement minimum de $+10,4$ calories, dû à la combinaison du carbone en vapeur et de l'hydrogène gazeux (1).

Cette interprétation s'accorde avec la théorie des corps pyrogénés. M. Berthelot a montré que l'action de la chaleur sur les carbures tend à les transformer en composés de moins en moins hydrogénés et d'un poids moléculaire sans cesse croissant. Le carbone amorphe est l'état limite de ces transformations successives, c'est le *terme extrême des condensations moléculaires.*

Ce phénomène explique la multiplicité des états isomériques du carbone. Il suffit d'admettre que cet élément peut se substituer, dans la molécule d'un hydrocarbure, à deux équivalents d'hydrogène :

$$C^{2n} + C^4H^2 = C^{2n+4} + H^2.$$

(1) *Mécanique chimique*, t. II, p. 335.

L'union de l'acétylène au charbon avec dégagement d'hydrogène a été constatée expérimentalement par M. Berthelot; elle rend compte du mécanisme de l'accumulation successive du carbone dans la molécule, accumulation engendrant des produits de condensation de plus en plus complexes, qui correspondent aux innombrables modifications isomériques de cet élément (1).

C'est à ces états multiples de condensation du carbone qu'il faut attribuer également ses diverses chaleurs spécifiques et leur désaccord avec la loi de Dalong et Petit. La chaleur spécifique des corps condensés étant toujours un peu plus faible que celle du corps primitif, on comprend qu'après une série de condensations successives, l'écart puisse devenir considérable. La diminution peut atteindre ainsi le quart de la valeur normale.

Si l'on compare, en outre, le carbone libre à ses composés, on sera surpris de la volatilité de ces derniers comparée à la fixité du premier. C'est d'ordinaire le contraire qui arrive; les combinaisons sont plus fixes que les éléments qui les composent.

Le silicium et le bore se rapprochent du carbone par leurs états isomériques multiples et leur chaleur spécifique anormale; on doit les envisager aussi comme des corps condensés.

Il en est de même du soufre. Sa densité de vapeur correspond à 4 volumes, à partir de 860 degrés (Deville et Troost), tandis qu'à 440 degrés elle est triple et correspond à la formule $(S^4)^3$; dans cet état, elle est indépendante de la pression, ainsi que l'ont prouvé les expériences de M. Troost. On peut donc assimiler la vapeur de soufre à 440 degrés à l'ozone $(O^4)^{3/2}$; c'est un polymère du soufre normal. Il est probable que les diverses variétés du soufre solide correspondent à un état allotropique particulier, résultant d'une condensation plus grande encore, et qu'on peut représenter par le symbole S^{4n}.

Enfin, M. Berthelot a émis l'opinion qu'un certain nombre de métaux, dans l'état où nous les avons isolés, constituent également des produits limites de condensations successives (2).

On voit par là combien il importe de distinguer ces deux notions d'*éléments* et de *corps simples*.

Les corps simples, dans leur état actuel, ne sont qu'un accident, un mode d'agrégation particulier des masses chimiques élémentaires. Un grand nombre d'entre eux peuvent être assimilés aux carbures polymères formés depuis les radicaux primitifs avec dégagement de chaleur. Ce sont donc des corps amortis, ayant perdu une partie de l'énergie des éléments primitifs. On s'explique, par suite, pourquoi le carbone ne se combine avec le soufre et l'oxygène que vers le rouge, et avec l'hydrogène que sous l'échauffement intense de l'arc voltaïque; ces températures correspondant sans doute à un commencement de dépolymérisation, de même que dans la synthèse des carbures pyrogénés, les réactions ne commencent qu'à la condition d'échauffer les carbures réagissants jusqu'au point où ils éprouveraient un commencement de décomposition (3). De fait, les expériences de M. Weber prouvent que la chaleur spécifique moléculaire du

(1) *Mécanique chimique*, t. II, p. 137.
(2) *Ann. de chim. et de phys.* (4), t. IX, p. 7.
(3) *Mécanique chimique*, t. II, p. 126.

diamant et du graphite croît rapidement avec la température et redevient normale vers 1000 degrés; et, d'après les derniers travaux de M. Friedel, c'est précisément vers cette température que paraît s'opérer la combustion du diamant (1).

Il résulte de cet exposé qu'il est impossible de déduire aucune relation générale des propriétés physiques des corps simples dans leur état actuel, ni de s'en servir comme caractères essentiels d'une classification.

Les propriétés chimiques des éléments, bien qu'elles dévoilent des relations plus intimes et qu'elles permettent d'atteindre les particules qui composent l'agrégat moléculaire, n'ont pu conduire à des résultats satisfaisants. Les différences individuelles des éléments sont trop marquées pour qu'on ait pu formuler des lois rigoureuses. De la masse immense de faits accumulés par les générations successives, on n'a réussi à tirer que quelques généralités empiriques, et la chimie est restée longtemps à l'état de science descriptive.

Pour sérier les éléments d'une façon rationnelle, et découvrir entre eux ces relations numériques qui caractérisent les sciences exactes, il fallait s'attacher surtout aux propriétés susceptibles d'une mesure précise. Un premier essai, basé sur le *type* de combinaison des éléments, a échoué, l'*atomicité* n'étant, comme on l'a reconnu depuis, qu'une propriété relative, variable pour un même élément. Les poids atomiques, déterminés aujourd'hui par des méthodes rigoureuses, ont servi de point de départ à des spéculations d'un caractère plus philosophique. Il en est résulté une conception neuve et originale, d'après laquelle les propriétés des éléments sont fonction de leurs masses chimiques; c'est la loi périodique de Mendéléeff. Cette théorie, encore indécise et insuffisamment définie, ne régnera définitivement qu'après avoir été précisée par les notions de la thermo-chimie. La quantité de chaleur dégagée dans les réactions peut seule, en effet, servir de mesure exacte aux affinités chimiques. M. Berthelot, qui a inauguré cette nouvelle méthode d'investigation, a cherché à découvrir des relations entre la masse chimique des éléments et la chaleur de formation de leurs combinaisons. Il a constaté que, dans un grand nombre de cas, ces deux quantités varient en sens inverse; mais il n'est pas possible encore, dans l'état actuel de la science, d'exprimer ces rapports par une formule mathématique.

La question reste donc ouverte. Aucune de ces tentatives n'ayant donné de résultats définitifs, il serait prématuré de construire une classification systématique, soit en donnant le pas à l'un des principes qui ont guidé les investigateurs, soit en cherchant à les concilier dans un éclectisme circonspect. C'est pourquoi, dans l'exposé qu'on va lire, nous avons dû adopter l'ordre historique.

(1) « Le diamant ne brûle qu'à une température à laquelle le verre de Bohême se souffle et se ramollit. » (*Bulletin de la Société chimique*, t. XLI, p. 101.)

§ 2. — CLASSIFICATIONS ANCIENNES.

CLASSIFICATION DE THÉNARD.

Dans son *Traité de chimie*, paru en 1813, Thénard divisa les corps simples en *métalloïdes* et en *métaux*.

Il réunit les métalloïdes en un seul groupe. Il adopta pour les métaux une classification artificielle, basée sur leur affinité pour l'oxygène. Cette affinité peut se déterminer d'après trois caractères :

1° Par l'action de l'oxygène sur les métaux ;
2° Par l'action de la chaleur sur les oxydes ;
3° Par les aptitudes diverses des métaux à décomposer l'eau pour se transformer en oxydes.

Nous reproduisons ici cette classification, avec les modifications que Regnault lui a fait subir.

1re section.

Potassium.	Lithium.	Strontium.
Sodium.	Baryum.	Calcium.

Ces métaux s'oxydent facilement ; leurs oxydes sont décomposables par la chaleur ; ils décomposent l'eau à la température ordinaire.

2e section.

Magnésium.	Aluminium.	Manganèse.	Métaux rares.

Ces métaux ne s'oxydent qu'à une température élevée ; leurs oxydes sont irréductibles par la chaleur ; ils décomposent l'eau vers 100 degrés.

3e section.

Fer.	Cadmium.	Cobalt.	Vanadium.
Nickel.	Chrome.	Zinc.	

Les métaux de la troisième section ne se combinent avec l'oxygène qu'à une température assez élevée ; leurs oxydes, indécomposables par la chaleur, se réduisent aisément par l'hydrogène, le charbon et l'oxyde de carbone. Ils décomposent l'eau au rouge, ou à la température ordinaire en présence des acides.

4e section.

Tungstène.	Osmium.	Titane.	Niobium.
Molybdène.	Tantale.	Étain.	Ruthénium.

Ces métaux décomposent faiblement l'eau au rouge, mais ils ne la décomposent pas en présence des acides. Par suite de leur tendance à former des acides, ils décomposent l'eau en présence des bases alcalines.

5e section.

Cuivre. Plomb. Bismuth.

Les métaux du cinquième groupe sont facilement oxydables; leurs oxydes, irréductibles par la chaleur, se réduisent facilement en présence de l'hydrogène et du charbon. Ils décomposent faiblement l'eau au rouge blanc, mais ne la décomposent pas, à froid, en présence des acides.

6e section.

Mercure.	Rhodium.	Palladium.	Platine.
Argent.	Iridium.	Ruthénium.	Or.

Dans cette section se trouvent rangés les métaux appelés *nobles* à cause de leur inoxydabilité. Ils ne décomposent l'eau à aucune température, et leurs oxydes sont réduits par la chaleur.

Thénard fait remarquer que les métaux de la première section donnent les bases énergiques, connues sous le nom d'alcalis et de terres alcalines. Les oxydes de la deuxième section sont des bases moins énergiques, et quelques-uns présentent déjà le caractère d'acides. Un certain nombre d'oxydes de la troisième section sont à la fois acides et alcalins. Les oxydes de la quatrième section sont généralement acides.

Cette classification présente quelques inexactitudes. L'aluminium et le magnésium, qui sont rangés dans la deuxième section à côté des métaux décomposant l'eau à 100 degrés, ne la décomposent en réalité que vers 1000 degrés. D'autre part, l'argent décompose faiblement l'eau vers le rouge (H. Deville et Debray).

On remarquera, au sujet de ce dernier métal, qu'il est placé arbitrairement dans la section des métaux précieux, tandis que, d'après l'ensemble de ses propriétés, il devrait être rangé parmi les métaux alcalins. Le zirconium se trouve de même séparé du titane et de l'étain, avec lesquels il offre tant d'analogies. L'aluminium n'est pas non plus à sa place véritable.

Il serait fastidieux de relever une à une toutes les imperfections de cette classification. On doit pourtant lui rendre cette justice qu'à l'époque où elle a paru elle constituait un véritable progrès, et qu'elle a été pendant longtemps féconde en résultats.

CLASSIFICATION DE BERZELIUS.

Berzelius, développant la théorie électro-chimique de Davy, admit que les corps simples contiennent deux pôles où sont accumulées des quantités inégales d'électricités positive et négative. La combinaison résulte de l'union des corps par leurs pôles opposés. Dans cette hypothèse, il devenait rationnel de classer les éléments d'après leurs propriétés électro-chimiques.

Berzelius divisa les corps simples en deux classes :

1° Les corps électro-positifs, qui donnent avec l'oxygène, élément électro-négatif par excellence, des combinaisons électro-positives ; quand l'oxygène prédomine dans ces composés, l'électricité négative de celui-ci n'étant plus entièrement neutralisée, il en résulte que le produit de la combinaison présente des propriétés électro-négatives et le caractère d'un acide;

2° Les corps électro-négatifs qui donnent toujours avec l'oxygène des composés électro-négatifs. C'est donc le caractère électrique des combinaisons oxygénées qui sert de base à cette classification. En tête de la série se trouve l'oxygène, qui est le corps le plus électro-négatif, tandis que les métaux alcalins, où l'électricité positive prédomine, sont placés à la fin. Tous les corps intermédiaires sont électro-positifs par rapport à ceux qui les précèdent, et électro-négatifs par rapport à ceux qui les suivent. L'hydrogène marque la transition entre les deux groupes.

Le tableau suivant reproduit l'ordre adopté par Berzelius :

— E. Oxygène	Hydrogène.
Soufre.	Or.
Sélénium	Osmium.
Azote.	Iridium.
Fluor.	Platine.
Chlore.	Rhodium.
Brome.	Palladium.
Iode.	Mercure.
Phosphore.	Argent.
Arsenic.	Cuivre.
Chrome.	Bismuth.
Vanadium.	Étain.
Molybdène.	Plomb.
Tungstène.	Cadmium.
Bore.	Cobalt.
Carbone.	Nickel.
Antimoine.	Fer.
Tellure.	Zinc.
Tantane.	Manganèse.
Titane.	Uranium.
Silicium.	Cérium.

Thorium.	Magnésium.
Zirconium.	Calcium.
Aluminium.	Strontium.
Lanthane.	Baryum.
Didyme.	Lithium.
Yttrium.	Sodium.
Glucium.	+ E. Potassium.

CLASSIFICATION D'AMPÈRE.

A ces classifications fondées sur un caractère unique, partant trop absolues, Ampère essaya de substituer une classification naturelle, tenant compte de l'ensemble des propriétés des corps.

Il divisa les éléments en trois classes :

1° Les *gazolytes*, dont le caractère distinctif est de former des combinaisons gazeuses sous la pression normale ;

2° Les *leucolytes*, qui ne sont pas susceptibles de donner des gaz permanents ;

3° Les *chroïcolytes*, qui ne donnent pas non plus de combinaisons gazeuses, et fondent au-dessus de 25 degrés du pyromètre de Wedgwood ; leurs sels sont généralement colorés.

Chacune de ces classes est subdivisée en cinq familles.

La première famille comprend l'ensemble des métalloïdes. Dans la seconde se trouvent rangés l'antimoine, l'étain, le zinc, le bismuth, le mercure, l'argent, le plomb, ainsi que les métaux alcalins et alcalino-terreux. Les principaux métaux de la troisième famille sont : le manganèse, le cuivre, le nickel, le cobalt, le fer, l'uranium, l'or, le platine, l'iridium, le palladium, le titane, l'osmium, le molybdène, le chrome et le tungstène.

Cette classification a été légèrement modifiée par M. Guibourt. Elle n'a d'ailleurs jamais obtenu l'assentiment des chimistes. Les caractères distinctifs invoqués par Ampère : volatilité, fusibilité, coloration des dissolutions salines, sont d'ordre purement physique.

Les différences d'ordre chimique d'après lesquelles il a cherché à subdiviser les corps de la deuxième famille : action respective du carbone, de l'hydrogène, de l'iode et du chlore sur les oxydes, n'ont qu'une importance secondaire. Nous avons cru cependant intéressant de résumer les traits principaux de cet essai ; c'est un jalon qui permet de mesurer tout le chemin parcouru depuis les premières années du siècle. Aujourd'hui que tous les efforts des chimistes convergent vers les problèmes de mécanique moléculaire, on s'étonne de cette erreur d'un esprit puissant. Mais l'état d'imperfection de la science chimique d'alors, contrastant avec la rigueur et l'enchaînement des théories physiques, ne permettait guère de conjecturer un rapprochement possible entre ces deux branches du savoir humain.

A la suite du travail d'Ampère, Despretz et Hœfer ont proposé de nouvelles classifications naturelles en s'appuyant sur des caractères exclusivement chimiques et sur l'isomorphisme. Nous ne nous y arrêterons pas.

CLASSIFICATION DE M. DUMAS.

C'est à M. Dumas que revient l'honneur incontestable d'avoir le premier posé les bases d'une classification véritablement rationnelle. Il divisa avec une grande netteté les métalloïdes en cinq familles d'après leurs combinaisons avec l'hydrogène, le chlore et l'oxygène.

Voici en quels termes il résume les principes qui l'ont guidé :

« 1° La classification des corps non métalliques est fondée sur les caractères des composés qu'ils forment avec l'hydrogène, sur le rapport en volume des deux éléments qui se combinent et sur leur mode de condensation.

» 2° La classification naturelle des métaux et en général des corps qui ne s'unissent pas à l'hydrogène, doit être fondée sur les caractères des combinaisons qu'ils forment avec le chlore, et, autant que possible, sur le rapport des deux éléments qui se combinent et sur leur mode de condensation. »

L'hydrogène donne en effet avec les métalloïdes des composés stables, gazeux ou volatils. D'autre part, le chlore est l'élément qui forme avec les métaux les composés les mieux caractérisés et les plus volatils.

Le tableau suivant reproduit la division adoptée par M. Dumas :

1re famille......	Hydrogène.
2e famille......	Fluor, Chlore, Brome, Iode.
3e famille......	Sélénium, Soufre, Oxygène.
4e famille......	Phosphore, Arsenic, Azote.
5e famille......	Bore, Silicium, Carbone.

Les progrès de la science n'ont rien changé à la classification de l'éminent chimiste, sauf en ce qui concerne le bore. La composition de son chlorure $BoCl^3$, du fluorure, de l'acide borique, etc., montrent que sa véritable place est entre la troisième et la quatrième famille.

En ce qui concerne les métaux, M. Dumas se montra plus réservé, jugeant avec raison que leur étude n'était pas encore assez avancée pour permettre de les sérier d'une façon définitive. Il se borna à dire que « tout essai de classification des métaux par l'étude de leurs composés oxygénés, qui généralement sont fixes, n'a réussi à fournir autre chose qu'une classification artificielle, purement pratique. »

Ceci s'adressait évidemment à la classification de Thénard, et c'était justice. Mais on verra plus loin (chap. III) comment Mendéléeff est arrivé à une classification d'ensemble des éléments, en ne considérant que leurs poids atomiques et la forme limite de leurs combinaisons avec l'oxygène.

CLASSIFICATION DE M. FREMY.

Il convient de citer ici un essai remarquable de classification dû à M. Fremy, qui repose sur les propriétés des combinaisons des éléments avec l'oxygène, le chlore, le soufre, etc.

Les corps simples sont divisés en dix-huit familles.

Pour les métalloïdes, M. Fremy s'est rallié à la classification de M. Dumas. Il nous suffira donc de reproduire ici la partie du tableau qui comprend la classification des métaux, à partir de la sixième famille.

6. — *Famille du potassium.*

Potassium.
Sodium.
Lithium.

7. — *Famille du calcium.*

Calcium.
Baryum.
Strontium.

8. — *Magnésium.*

9. — *Famille de l'aluminium.*

Aluminium.
Glucinium.
Zirconium.

10. — *Famille du thorium.*

Thorium.
Yttrium.
Erbium.
Terbium.
Cérium.
Lanthane.
Didyme.

11. — *Famille du fer.*

Fer.
Chrome.
Manganèse.
Cobalt.
Nickel.

12. — *Uranium.*

13. — *Famille du zinc.*

Zinc.
Cadmium.

14. — *Famille du tantale.*

Tantale.
Niobium.
Ilménium.

15. — *Famille du tungstène.*

Tungstène.
Molybdène.
Vanadium.

16. — *Famille de l'étain.*

Étain.
Titane.
Antimoine.
Bismuth.
Plomb.

17. — *Famille du cuivre.*

Cuivre.
Mercure.
Argent.

18. — *Famille du platine.*

Platine.
Iridium.
Ruthénium.
Rhodium.
Or.
Palladium.
Osmium.

Signalons encore une classification, due à M. Baudrimont, basée sur les analogies des corps *isodynamiques*, ainsi nommés parce qu'ils peuvent se substituer les uns aux autres dans les combinaisons sans en modifier le type. Cette notion se rapproche à certains égards de celle de l'atomicité.

CLASSIFICATION FONDÉE SUR L'ATOMICITÉ.

Gerhardt avait admis que tous les composés organiques peuvent se rapporter à quatre types fondamentaux : l'hydrogène, l'eau, l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque. Ces types, d'après M. Wurtz, représentent les premiers états de

condensation de la matière. C'est de là qu'est née l'idée d'atomicité. L'hydrogène et le chlore ont été considérés comme éléments monoatomiques ; les divers corps simples ont été classés au rang des éléments diatomiques, triatomiques, et tétratomiques, selon qu'ils exigent deux, trois, quatre atomes d'hydrogène ou de chlore pour former des composés saturés. La notion de la tétratomicité du carbone a été développée par M. Kékulé ; elle a permis de rendre compte d'un grand nombre de faits en chimie organique, aussi les partisans de l'atomicité ont-ils cherché à étendre leurs théories à la chimie minérale. « Pour les corps simples comme pour les corps composés, dit M. Wurtz, l'atomicité est le principal moyen de classification. Les familles naturelles des métalloïdes que M. Dumas a établies sont des groupes de corps simples d'égale atomicité... On peut établir de tels groupes parmi les métaux et ces rapprochements sont bien plus fondés que les relations artificielles qu'établit entre les métaux le degré de leur affinité pour l'oxygène (1). »

Voici la classification proposée par M. Naquet dans ses *Principes de chimie* (t. I, p. 248, 2e édition) :

1re *classe. — Métaux monoatomiques.*

Argent.	Potassium.
Lithium.	Rubidium.
Sodium.	Césium.

2e *classe. — Métaux diatomiques.*

Calcium.	Erbium.
Baryum.	Terbium.
Strontium.	Thorium.
Magnésium.	Zinc.
Cérium.	Cadmium.
Lanthane.	Cuivre.
Didyme.	Mercure.
Yttrium.	

3e *classe. — Métaux triatomiques.*

Or.	Vanadium.
Thallium.	

4e *classe. — Métaux tétratomiques.*

Aluminium.	Cobalt.
Glucinium.	Nickel.
Manganèse.	Plomb.
Fer.	Platine.
Chrome.	Palladium.

(1) *Leçons de philosophie chimique*, p. 168.

5e *classe.* — *Métaux pentatomiques.*

Jusqu'ici on ne connaît aucun métal appartenant à cette classe.

6e *classe.* — *Métaux hexatomiques.*

Molybdène.	Rhodium.
Tungstène.	Ruthénium.
Iridium.	

En nous plaçant au point de vue de la doctrine de l'atomicité, il nous sera facile de signaler un certain nombre d'erreurs dans la classification ci-dessus.

Le chrome, qui d'après Unverborden donne un hexafluorure, doit être considéré comme hexatomique. Son heptatomicité résulte de même de l'existence de l'heptafluorure décrit par Wœhler et Dumas.

La tétratomicité de l'aluminium n'est pas appuyée sur des preuves suffisantes. On se fonde sur l'analogie du chlorure d'aluminium Al^2Cl^6 et du sesquichlorure de carbone C^2Cl^6, et on admet que les deux atomes d'aluminium échangent une atomicité. C'est là une pure hypothèse; on ne connaît aucun composé d'aluminium correspondant à la forme AlX^4. Il serait tout aussi plausible d'admettre la pentatomicité de l'aluminium, et de supposer que dans le chlorure ces deux atomes sont réunis par une double liaison. Mais n'est-il pas infiniment plus simple de considérer avec Mendéléeff la molécule Al^2Cl^6 comme un polymère du chlorure normal $AlCl^3$? Ce serait là une anomalie comparable à celles des densités de vapeur de l'acide arsénieux (qui correspond à As^2O^6 et non à As^2O^3), et du soufre à 440 degrés. Les expériences récentes de V. Meyer et Zublin ont prouvé qu'à 619 degrés le chlorure d'étain a pour formule Sn^2Cl^4, tandis qu'entre 880 et 970 la densité correspond à $SnCl^2$. Il en est de même pour le chlorure ferreux dont la vapeur, composée à basse température de Fe^2Cl^4, se dédouble à une température plus haute en $FeCl^2$.

Il y a là un phénomène de dépolymérisation sous l'action de la chaleur qui paraît commun à tous les chlorures volatils. On en peut conclure que si la vapeur de chlorure d'aluminium ne se décomposait pas au-dessus de 697 degrés centigrades, on pourrait observer son dédoublement en $AlCl^3$.

Ces quelques exemples montrent le peu de solidité des arguments invoqués à l'appui de l'atomicité de la plupart des éléments. On en pourrait citer d'autres exemples, et en particulier celui du soufre qui, d'abord diatomique, est devenu successivement tétratomique, puis hexatomique. Une propriété aussi mal définie, aussi indéfiniment élastique, ne peut, ce semble, prétendre à servir de point de départ à une théorie embrassant l'ensemble des phénomènes chimiques. On sait comment la notion de l'atomicité absolue, défendue au début par M. Kékulé, a fini par succomber. La doctrine de l'atomicité relative ne se soutient pas mieux ; de l'aveu de son représentant le plus autorisé elle n'est « que l'expression rajeunie et développée des proportions multiples (1). »

(1) Wurtz, *Leçons de philosophie chimique*, p. 221. — Blomstrand dit de son côté : « La loi de l'atomicité n'est qu'une modification de la loi des proportions multiples. » (*Die Chemie der Jetztzeit*, 1869.)

M. Berthelot, dans sa *Synthèse chimique*, après avoir combattu l'ensemble de la théorie atomique par une argumentation serrée, dit qu'il n'en « reste plus qu'un roman ingénieux et subtil (1). » Nous regrettons de ne pouvoir reproduire ici cette critique puissante, mais elle soulève des questions qui nous entraîneraient hors du cadre de notre étude. Nous renverrons le lecteur à l'ouvrage du savant chimiste (2), en demandant la permission de citer un passage du mémoire de Mendéléeff où la théorie atomique est attaquée sur le champ plus restreint de l'atomicité. La critique du chimiste russe est restée sans réponse ; elle réduit à néant les idées de *liaisons*, de *combinaisons moléculaires*, et montre comment l'idée d'atomicité, née de l'étude presque exclusive des composés de carbone, perd toute signification dès qu'on veut l'étendre aux autres éléments.

1° La pierre angulaire de cette hypothèse, c'est la division de toutes les combinaisons chimiques en combinaisons atomiques et en combinaisons moléculaires; mais l'hypothèse ne touche que les combinaisons du premier genre ; les combinaisons moléculaires ne sont pas prises en considération ni généralisées. La division susdite, division qui règne depuis longtemps, est dépourvue de toute solidité; elle est si artificielle et si arbitraire, que le chlorhydrate d'ammoniaque et le perchlorure de phosphore sont considérés par quelques personnes comme des combinaisons moléculaires. En réalité, il n'y a pas un seul caractère qui limite nettement les catégories de combinaisons mentionnées plus haut. Qu'elles contiennent des molécules entières, indépendantes, les unes à côté des autres, qu'elles soient incapables de se transformer en vapeurs, qu'il n'y ait qu'une faible modification dans les réactions chimiques, lorsque la combinaison a eu lieu, ce sont là des caractères insuffisants, sinon

$$PtCl^4 = PtCl^2 + Cl^2 \qquad KClO^4, \text{ etc.},$$

pourraient être considérées comme des combinaisons moléculaires. Mais s'il est impossible d'établir aucune limite entre les combinaisons moléculaires et les combinaisons atomiques, la possibilité de fixer la valeur ou l'atomicité des éléments en se basant surtout sur les combinaisons avec l'hydrogène et avec le chlore s'évanouit. $PtCl^4$ n'est pas une combinaison limite, car $PtCl^4$ peut se combiner encore avec $2HCl + 6H^2O$ ou avec $8H^2O$, et d'autres molécules peuvent être substituées à ces dernières. La formule de l'acide hydrofluosilicique, SiH^2F^6, qui se reproduit pour beaucoup d'éléments, indique, si l'on veut, l'hexatomicité du silicium, tandis que cet élément comparé à l'hydrogène et au chlore est tétratomique. Pour prouver que cette forme de combinaison n'est pas déterminée par la présence et par les propriétés particulières du fluor, il suffit de mentionner PtH^2Cl^3, et les sels correspondants, ainsi que les cyanures doubles.

2° Pour apprécier l'atomicité des éléments, on part des combinaisons avec l'hydrogène, bien que des soixante-trois éléments connus jusqu'à présent, dix-sept tout au plus aient été combinés avec lui; en outre, il ne donne qu'une combinaison avec un atome d'un élément, tandis que d'autres éléments, et même le chlore, peuvent fournir plusieurs combinaisons. Par conséquent, il est au moins peu pratique de juger des combinaisons d'un élément avec d'autres éléments, d'après ses combinaisons avec

(1) *Synthèse chimique*, p. 164.

(2) Voy. aussi les citations importantes du livre de M. Berthelot, dans l'*Encyclopédie*, t. I.

l'hydrogène. Le carbone lui-même ne donne avec H qu'une combinaison CH^4 et ne fournit pas CH^2, bien qu'il donne avec O, CO^2 aussi bien que CO. L'existence des molécules $SnCl^2$ et $SnCl^4$, HgCl et $HgCl^2$, PCl^3 et PCl^5 a toujours embarrassé les partisans de l'hypothèse de l'atomicité des éléments, précisément parce qu'on était parti des combinaisons avec l'hydrogène, et que l'hydrogène ne fournit qu'une forme de combinaison.

3° Tous les éléments, sauf le fluor, peuvent être combinés avec l'oxygène ; cependant l'hypothèse de l'atomicité ne fournit aucune loi relative au nombre d'atomes d'oxygène, parce que, d'après cette hypothèse, l'oxygène peut entrer à titre d'élément biatomique dans toute molécule fermée. Un corps donné RM peut recevoir un nombre indéfini d'atomes d'oxygène ; il se forme alors ce que l'hypothèse en question nomme une *chaîne*.

$$R - O - O - O^n - M.$$

Le meilleur exemple que l'on cite est le rapprochement suivant :

KCl,
K — O — Cl,
K — O — O — O — Cl,
et K — O — O — O — O — Cl.

Dans d'autres cas, cette hypothèse est regardée comme inadmissible ; ainsi il n'y a pas de chaîne dans CO^2. L'instabilité des combinaisons caténiformes de l'oxygène ne peut pas, du reste, servir de caractère distinctif, car CO^2, H^2O, Cl^2O sont tout aussi décomposables les uns que les autres, bien qu'à des températures différentes ; PtO^2 est encore plus facilement décomposable que $KClO^3$, malgré la différence admise relativement au mode de fixation des atomes. En outre, on ne conçoit pas pourquoi KClO est plus instable que $KClO^3$, ni pourquoi la chaîne la plus longue, $KClO^4$, est plus stable que les chaînes les plus courtes.....

4° Les partisans les plus logiques de la susdite hypothèse, sont ceux qui voient dans l'atomicité une propriété fondamentale ou *invariable* des atomes ; généralement ils soutiennent, en outre, qu'il ne peut pas exister d'affinité libre dans la molécule. Ils regardent le carbone comme un élément toujours tétratomique, l'azote comme un élément toujours triatomique, etc. Cependant il a bien fallu se rendre à l'évidence des faits.

Aussi aujourd'hui, la plupart des partisans de l'atomicité considèrent-ils cette propriété comme *variable*. A vrai dire, admettre que l'atomicité d'un élément est variable, c'est presque renoncer à l'hypothèse susdite ; cette hypothèse n'est plus que celle du nombre d'équivalents dans un atome ; l'atomicité varie, comme l'équivalent d'un élément, d'après la loi des proportions multiples. Si l'atomicité est une propriété variable, si l'on admet que, dans la plupart des cas, une partie des unités d'affinité est latente, il faut renoncer à déterminer la grandeur de l'atomicité. Le soufre était déjà depuis longtemps considéré comme un élément biatomique, et cette biatomicité était déduite des combinaisons SH^2, SHK, SK^2, SCl^2 ; SO^2 et SO^3 étaient donc déclarés des combinaisons en forme de chaîne.

$$S\begin{cases} O \\ | \\ O \end{cases} \qquad S\begin{matrix} - O \\ - O \end{matrix}\!\!>O.$$

Mais, de cette façon, l'analogie bien connue est nettement prononcée entre SO^2 et

CO^2, dans lesquels on admettait une structure différente, restait inexpliquée. En outre, les analogues du soufre, Te et Mo, donnent $TeCl^4$; on avait découvert aussi la combinaison $S(C^2H^5)I^3$, de sorte qu'on regardait le soufre comme étant aussi tétratomique; ajoutez que l'existence de WCl^6 et de SO^3 fait réputer le soufre comme étant hexatomique. Le chlore peut donc, en conséquence, être estimé heptatomique. Qu'est-ce donc qui nous garantit que l'hydrogène et l'oxygène, eux aussi, ne sont pas polyatomiques? Le premier coup a été donné à cette doctrine, lorsque l'on a admis l'atomicité variable, les affinités libres, l'atomicité latente; les principes fondamentaux sur lesquels repose l'hypothèse étaient dès lors battus en brèche.

5° Après avoir perdu, par l'adoption de l'atomicité variable, la valeur d'un système rigoureusement scientifique et s'être transformée en expression schématique de la notion des équivalents, l'hypothèse susdite pouvait conserver sa place dans la science comme moyen de représenter les formes de combinaison, à condition de ne pas comprendre la *jonction* des atomes élémentaires dans la molécule par des parties de leur affinité. Cette partie de l'hypothèse sur l'atomicité ne peut être mise en harmonie avec les conceptions beaucoup plus certaines que nous avons sur la structure de la matière et sur les lois de l'attraction; il faut donc la rejeter absolument. On doit se représenter les atomes dans la molécule comme étant dans un certain état d'équilibre instable de réactions réciproques; le système tout entier est maintenu par des forces qui appartiennent à chaque partie isolée, car on ne peut se figurer que deux parties d'un tout soient uniquement sous l'influence d'une troisième partie, sans exercer d'influence réciproque, notamment si tout ce que nous savons de ces deux parties annonce qu'elles exercent une action chimique nette et constante. Si l'on admet que, dans CH^4, les 4 H ne sont retenus que par un atome de carbone, cette conception n'a rien, pour ainsi dire, d'invraisemblable en soi; mais si un H est remplacé par Cl, il est difficile d'admettre que les quatre atomes (H^3Cl) ne sont retenus que par le carbone, que le pouvoir d'attraction réciproque de Cl et de H reste sans influence pendant le cours de la réaction, ou après la réaction. Cette conception n'est pas admissible, ne fût-ce que parce que Cl est près de trois fois aussi lourd que le carbone. Si le terme de « jonction » ne devait être qu'une expression conditionnelle de la distribution des éléments dans l'espace, s'il signifiait que, dans l'exemple susdit, Cl occupe la même position que H, c'est-à-dire qu'il remplit les mêmes conditions vis-à-vis du carbone et des autres éléments, ce ne serait là qu'une répétition de ce qui a déjà été exprimé lors de la découverte de la métalepsie....

... J'ajouterai que l'hypothèse de l'atomicité a été provoquée par l'étude des combinaisons organiques du carbone auxquelles elle s'applique aisément; la légitimité de cette application résulte des deux considérations suivantes :

1° *Le carbone retient un nombre égal d'équivalents d'hydrogène et d'oxygène* et fournit à la limite les combinaisons CH^4, CO^2, CCl^4. Il en est autrement des éléments des autres groupes.

Les éléments du groupe de l'azote et du phosphore donnent RH^3 et R^2O^5, c'est-à-dire qu'ils sont triatomiques par rapport à l'hydrogène, pentatomiques par rapport à l'oxygène; les éléments du groupe du soufre sont biatomiques par rapport à l'hydrogène, hexatomiques par rapport à l'oxygène, etc.

2° Le carbone ne donne pas, que l'on sache, de ces combinaisons dites moléculaires, comme beaucoup d'autres éléments en produisent. La combinaison de l'acide oxalique avec l'eau $C^2H^2O^4,2H^2O$, appartient au type des hydrates, parce qu'elle correspond à la combinaison limite C^2H^6, dans laquelle tous les H sont représentés par (HO); $C^2(OH^6) = C^2H^2O^4,2H^2O$; en écrivant à part l'eau de cristallisation, nous voulons seulement exprimer ce fait connu qu'un atome de carbone, dans une combinai-

son, ne retient pas solidement plus d'un résidu d'eau. L'incapacité du carbone à former des combinaisons moléculaires ressort particulièrement quand on le compare avec le silicium, analogue par ses autres propriétés, et fournissant, comme le carbone, les combinaisons limites SiH^4, SiO^2, $SiCl^4$....

Le carbone, par ses propriétés principales, se distingue donc nettement des autres éléments; c'est pourquoi nombre de conclusions complètement exactes quand elles s'appliquent aux combinaisons du carbone, ne se vérifient pas quand on veut les appliquer à d'autres éléments. On en a une preuve dans les conceptions sur l'atomicité constante, lesquelles, confirmées par l'étude des combinaisons organiques, ne s'appliquent pas aux combinaisons d'autres éléments. Si, de la doctrine relative à la structure chimique des combinaisons et fondée sur l'atomicité des éléments, on exclut ce qui est en contradiction avec la théorie mécanique de la structure des corps et les idées dont on n'a eu la confirmation qu'en ce qui concerne spécialement le carbone, il reste ce qu'ont déjà fourni les théories sur la substitution et sur les limites des combinaisons chimiques. L'hypothèse de l'atomicité me paraît débile, ne fût-ce que parce qu'elle n'a conduit à aucune loi générale et ne s'est pas assuré de bases solides.

CHAPITRE II

LA LOI DE PROUT ET L'UNITÉ DE MATIÈRE.

§ 1er. — HYPOTHÈSE DE PROUT. — LES CORPS SIMPLES NE SONT PAS DES PRODUITS DE CONDENSATION DE L'HYDROGÈNE.

L'idée déjà ancienne de l'unité de matière a été reprise au commencement du siècle par le chimiste anglais Prout.

Au lieu de rapporter les équivalents des corps simples à celui de l'oxygène, comme l'avait fait Berzelius, il se rallia à la théorie de Dalton et prit pour unité du nouveau système l'hydrogène, qui est le plus léger des corps connus.

Il se trouva que les poids atomiques d'un certain nombre d'éléments, calculés d'après les déterminations des chimistes contemporains, étaient représentés par des nombres entiers, comme on peut le voir par la table suivante :

H	1	Ca	20
C	6	Na	24
Az	14	Fe	28
P	14	Zn	32
O	8	K	40
S	16	Ba	70
Cl	36		
I	124		

Prout se crut autorisé à en conclure que les poids atomiques de tous les corps simples sont des multiples exacts du poids atomique de l'hydrogène. Dès lors, l'hypothèse de l'unité de matière lui parut démontrée, et il n'hésita plus à considérer les divers éléments comme formés par la condensation successive de cette substance primordiale.

Un certain nombre de déterminations ne s'accordaient malheureusement pas avec cette hypothèse. Aussi la loi de Prout fut-elle accueillie avec défiance par la plupart des chimistes. A mesure que les méthodes analytiques se perfectionnaient, on vit s'accroître le nombre des exceptions, et la plupart des équivalents cités par Prout à l'appui de sa thèse, corrigés depuis par des méthodes plus précises, ne sont plus représentés aujourd'hui par des nombres entiers.

L'hypothèse du chimiste anglais, du moins dans les termes où il l'a formulée, est en désaccord avec les lois physiques les mieux établies. Nous nous proposons de montrer qu'à supposer même que les équivalents de tous les corps simples fussent rigoureusement des multiples de celui de l'hydrogène, il serait

impossible de considérer un seul de nos éléments comme formé par la réunion d'un certain nombre de molécules d'un autre élément, dont il dériverait par polymérisation. Cette assertion s'appuie sur des preuves solides tirées de l'étude des chaleurs spécifiques des gaz. Résumons les considérations développées à ce sujet par M. Berthelot dans sa *Mécanique chimique* (. I, p. 444) :

1° On sait, d'après la loi de Dulong et Petit, que la chaleur spécifique moléculaire de tous les gaz simples est la même; elle est, en outre, constante, c'est-à-dire indépendante de la température et de la pression.

Les *gaz composés formés sans condensation*, possèdent la même chaleur spécifique moléculaire que les gaz simples, et cette quantité est indépendante de la température et de la pression.

Pour les *gaz composés formés avec condensation*, l'expérience et la théorie s'accordent, au contraire, pour montrer que la valeur numérique des deux chaleurs spécifiques est supérieure à la valeur correspondante des gaz simples.

D'où il suit que si l'un de nos corps simples gazeux était formé en réalité par la combinaison de plusieurs éléments, il ne pourrait résulter que de l'union de ces éléments gazeux *sans condensation*. C'est à cette condition seule qu'il peut satisfaire à la loi de Dulong et Petit.

Mais cette hypothèse est elle-même insoutenable. Dans les gaz composés, formés sans condensation, le poids moléculaire est égal à l'équivalent, tandis que le poids moléculaire des gaz simples est double ou quadruple de l'équivalent; il en résulte que « la quantité de chaleur nécessaire pour élever d'un degré le poids équivalent d'un gaz composé, formé sans condensation, est double ou quadruple de la quantité de chaleur nécessaire pour le poids équivalent d'un gaz simple ».

Si donc un corps simple provenait de l'union de deux éléments, son volume moléculaire devrait correspondre à un seul équivalent de la substance, tandis que le volume moléculaire de tous les éléments connus correspond à 2 ou à 4 équivalents. On serait en outre conduit à cette conséquence absurde : que es volumes moléculaires de chaque corps simple s'accroîtraient par rapport à celui de l'hydrogène dans la même proportion que les poids moléculaires, puisque, d'après ce qu'on vient de dire, on doit assimiler les éléments aux gaz composés formés sans condensation; en supposant, par exemple, une molécule d'oxygène formée par la réunion de 16 molécules d'hydrogène, elle devrait occuper un volume 16 fois plus grand.

2° La loi de Dulong et Petit, appliquée aux corps solides, confirme ces conclusions. Elle enseigne, en effet, que la chaleur spécifique moléculaire des corps simples analogues est constante, tandis que la chaleur spécifique moléculaire d'un composé est la somme de celles de ses éléments. On ne peut, en conséquence, assimiler un groupe d'éléments d'une même famille dont les équivalents sont des multiples d'une même unité (série thionique), aux carbures d'une série homologue, telle que la série éthylénique, puisque les chaleurs spécifiques moléculaires de ces derniers s'accroissent régulièrement en même temps que les équivalents.

Pour les mêmes raisons, il est impossible d'admettre qu'un corps simple

puisse résulter de l'union de deux autres éléments dont son équivalent représenterait la somme.

3° Neumann et Regnault ont prouvé, par de nombreuses expériences, que les corps composés de constitution chimique analogue, formés par les radicaux simples, ont la même chaleur spécifique moléculaire.

Cette loi n'est plus applicable aux combinaisons formées par les radicaux composés de la chimie organique. Leurs chaleurs spécifiques croissent proportionnellement à leurs poids moléculaires.

L'étude des chaleurs spécifiques révèle donc une différence profonde entre les corps composés et les corps simples ; ceux-ci doivent occuper une place à part dans la science. Bien qu'ils aient résisté jusqu'ici à tous nos efforts pour les décomposer en éléments plus simples, il serait cependant prématuré de nier la possibilité de leur dissociation sous l'action de forces nouvelles. Tout ce qu'on peut affirmer, c'est qu'ils sont réunis par une étroite parenté, et que le jour où l'on aura réussi à détruire l'un d'eux comme nous détruisons les corps composés dans nos laboratoires, la nature complexe de tous les corps simples sera démontrée du même coup.

§ 2. — IDÉES DE M. DUMAS.

La possibilité de la formation des corps simples par la condensation de l'hydrogène ou de tout autre élément actuellement connu une fois écartée, l'hypothèse de l'unité de matière n'en reste pas moins debout. Il suffit d'admettre que la matière primordiale est constituée par un élément inconnu dont le poids serait un sous-multiple de celui de l'hydrogène ; on expliquerait ainsi comment un certain nombre d'équivalents sont représentés par des nombres fractionnaires.

M. Dumas s'est rallié à cette idée. « Des quantités semblables de cette matière unique, dit-il dans le grand mémoire qu'il a consacré à la vérification de l'hypothèse de Prout, pourraient, par des arrangements différents, constituer des éléments ou radicaux de même poids, mais doués de propriétés distinctes. » Cette manière de voir permettrait « d'envisager la molécule d'un radical intermédiaire entre deux autres radicaux appartenant à une même famille, comme étant produite par l'union de deux demi-molécules des radicaux extrêmes. Enfin elle assimilerait, par leur constitution présumée, les radicaux supposés simples de la chimie minérale aux radicaux composés de la chimie organique dont la constitution est connue..... »

M. Dumas commença par reprendre la détermination rigoureuse des équivalents du chlore, du cuivre et du baryum, qui sont le plus en désaccord avec la loi de Prout. Ses expériences le conduisirent aux nombres suivants :

Chlore..............	35,5
Cuivre................	32,75
Baryum..............	68,5

Ainsi on ne peut adopter les conclusions trop absolues de Prout; les équivalents des corps simples ne sont pas tous des multiples de celui de l'hydrogène par un nombre entier.

Mais ils pourraient être les multiples d'une unité différente qui, pour certains corps simples (chlore, baryum, manganèse, etc.), « serait représentée par un corps inconnu, dont l'équivalent aurait un poids égal à la moitié de celui de l'hydrogène ».

Une nouvelle série de déterminations d'équivalents amena ensuite M. Dumas à reconnaître « qu'*il existe des corps simples dont les équivalents sont entre eux en poids comme* 1 : 1 *ou comme* 1 : 2. »

En effet :

L'équivalent de l'oxygène est à celui du soufre comme.....	1 : 2
L'équivalent du nickel est à celui du cobalt comme........	1 : 1
Les équivalents du nickel et du cobalt sont à celui de l'étain comme...	1 : 2
L'équivalent du fer est à celui du cadmium comme........	1 : 2

On reconnaît, toutefois, à l'inspection de ce tableau, que si des corps d'une même famille peuvent offrir des rapports simples, il n'en est pas moins vrai que ce genre de rapport peut exister entre des corps appartenant à des familles très différentes. Ainsi l'azote, le fer et le cadmium ont respectivement pour équivalent 14, 28, 56, nombres qui sont entre eux dans le rapport simple 1 : 2 : 4, et pourtant ces trois corps n'offrent entre eux aucune analogie. Il arrive également que les corps les plus analogues ne présentent pas ces rapports simples, bien que s'en rapprochant beaucoup. On peut citer, à ce propos, l'exemple du molybdène et du tungstène, dont les équivalents sont entre eux dans le rapport 48 : 92.

M. Dumas, après avoir remarqué que, dans quelques familles de corps simples, « l'équivalent du corps intermédiaire est quelquefois égal à la demi-somme des équivalents des deux corps extrêmes, » passa à l'étude d'une question d'un haut intérêt, d'où il a fait jaillir des rapports inattendus.

Voici en quels termes l'illustre chimiste pose le problème qu'il cherche à résoudre :

« Les nombres qui représentent les équivalents des corps simples, proprement dits, appartenant à la même famille naturelle, offrent-ils dans leur génération quelques lois analogues à celles qu'on découvre dans la génération des nombres représentant les radicaux organiques de la même série naturelle ? »

Quand on considère les radicaux des éthers, le méthyle, l'éthyle, le propyle, etc., en commençant par l'hydrogène, on voit qu'ils représentent une progression arithmétique, dont la raison est 14 et le premier terme est 1, et qu'on peut représenter par la formule :

$$a + nd.$$

De même, les ammoniums composés peuvent se représenter par la formule générale :

$$a + n \left\{ \begin{array}{l} d \\ d' \\ d'' \\ d''' \end{array} \right.$$

dans laquelle $a = AzH^4$, et d, d', d'', d''', représentent les équivalents respectifs de chacun des carbures de la série $C^n H^n$.

En comparant les nombres qui représentent les équivalents de la famille du chlore, on trouve les relations suivantes :

19	Fluor.
19 + 16,5 = 35,5	Chlore.
19 + 33 + 28 = 80	Brome.
19 + 33 + 56 + 19 = 127	Iode.

En représentant l'équivalent du fluor par a, la différence du fluor au chlore par d et la différence du chlore au brome par d', on a :

$$\begin{array}{l} a \\ a + d \\ a + 2d + d' \\ a + 2d + 2d' + d''. \end{array}$$

On trouve de même, pour les corps simples de la famille de l'azote, la relation :

$$\begin{array}{l} a \\ a + d \\ a + d + d' \\ a + d + 2d' \\ a + d + 4d'. \end{array}$$

soit en chiffres :

14	Azote.
14 + 17 = 31	Phosphore.
14 + 17 + 44 = 75	Arsenic.
14 + 17 + 88 = 119	Antimoine.
14 + 17 + 176 = 207	Bismuth.

En comparant, terme à terme, les équivalents des deux familles précédentes, on est frappé du parallélisme complet qu'elles présentent :

Série du fluor	19	35,5	80	127	»
Série de l'azote	14	31,0	75	122	210
Différence commune	5	4,5	5	5	

En ajoutant un même nombre aux équivalents du fluor et de l'azote, on obtient les équivalents d'un corps correspondant de chacune de ces deux familles. Ainsi :

Fluor $19 + 108 = 127$..........	Iode.
Azote $14 + 108 = 122$..........	Antimoine.
Fluor $19 + 61 = 80$..........	Brome.
Azote $14 + 61 = 75$..........	Arsenic.

M. Dumas fait remarquer que les corps compris dans ces deux familles se combinent avec des demi-volumes d'hydrogène, et non avec des volumes entiers, comme cela a lieu pour la famille de l'oxygène. On peut, d'ailleurs, représenter la génération de leurs équivalents par la relation générale que nous avons donnée plus haut pour la famille du chlore, ce qui donne en nombres :

14..........................	Azote.
$14 + 16{,}5 + 0{,}5 = 31$..........	Phosphore.
$14 + 33 + 28 = 75$..........	Arsenic.
$14 + 33 + 56 + 19 = 122$......	Antimoine.
$14 + 33 + 56 + 19 + 88 = 210$.	Bismuth.
19..........................	Fluor.
$19 + 16{,}5 = 35{,}5$..........	Chlore.
$19 + 33 + 28 = 80$..........	Brome.
$19 + 33 + 56 + 19 = 127$......	Iode.

La génération des équivalents de la famille du carbone peut s'exprimer par la relation :

$$\begin{array}{l} a \\ a + d \\ a + 3d \\ a + 12d, \end{array}$$

qui donne en nombres, en faisant $d = 5$:

6..........................	Carbone.
$6 + 5 = 11$..........	Bore.
$6 + 15 = 21$..........	Silicium.
$6 + 60 = 66$..........	Zirconium.

Les équivalents de la famille de l'oxygène peuvent se représenter par :

$$\begin{array}{l} a \\ a + d \\ a + 4d \\ a + 7d. \end{array}$$

L'équivalent de l'oxygène étant 8, et la différence entre l'oxygène et le soufre

étant également 8, il en résulte que $a = d$, et que la relation précédente peut s'écrire :

$$a, \quad 2a, \quad 5a, \quad 8a.$$

En d'autres termes, on pourrait envisager tous les membres de cette famille comme des modifications allotropiques d'un même corps; mais, il faut ajouter que les déterminations nouvelles des équivalents du sélénium et du tellure, faites par M. Dumas, sont en désaccord avec cette relation.

La famille du calcium donne lieu à une remarque analogue. Tous ses membres présentent entre eux une différence égale à 8 ou à l'un de ses multiples. On a en effet :

12	Magnésium.
12 + 8 = 20	Calcium.
12 + 32 = 44	Strontium.
12 + 56 = 68	Baryum.
24 + 80 = 104	Plomb.

Les équivalents trouvés par M. Dumas pour le baryum (68,5) et le plomb (103,5) modifient un peu cette relation ; mais, même avec ces nombres corrigés, le parallélisme entre les équivalents des familles de l'oxygène et du magnésium n'en est pas moins remarquable. En comparant terme à terme les membres des deux séries, on voit qu'ils présentent une différence constante :

	12	20	43,75	68,5	103,5
	8	16	39,75	64,5	99,5
Différence	4	4	4	4	4

En représentant par a l'oxygène ou le magnésium, on obtient la progression suivante, applicable aux corps des deux séries :

a	Oxygène ou magnésium.
$a + 8$	Soufre ou calcium.
$a + 8 + 23,75$	Sélénium ou strontium.
$a + 8 + 23,75 + 24,75$	Tellure ou baryum.
$a + 8 + 23,75 + 24,75 + 35$	Osmium ou plomb.

A la suite de ces considérations, M. Dumas propose de ranger les métaux « en trois catégories distinctes, où les équivalents paraissent être des multiples de 1, de 0,5 ou de 0,25 par un nombre entier ». L'hypothèse de Prout est donc inadmissible dans sa forme première; mais elle peut se concilier avec les faits, à la condition d'admettre que le corps inconnu, dont tous les corps simples seraient des multiples, aurait un poids atomique quatre fois plus petit que celui de l'hydrogène.

M. Dumas établit, en terminant son mémoire, un rapprochement entre les

familles de corps simples et les séries homologues de la chimie organique. Dans ces deux genres de séries c'est toujours le premier terme qui détermine le caractère chimique des corps qui en font partie. De même que, lorsqu'on passe de l'alcool méthylique aux alcools supérieurs, on voit l'équivalent et le point d'ébullition s'élever et la stabilité, l'aptitude aux réactions décroître, on constate des rapports analogues quand on passe de l'oxygène ou de l'azote aux corps à équivalents plus élevés appartenant à ces deux familles. Dans ces éléments successifs on retrouve le caractère du corps le plus léger. « Le type du fluor reparaît dans le chlore, le brome et l'iode; celui de l'oxygène dans le soufre, le sélénium et le tellure; celui de l'azote dans le phosphore, l'arsenic et l'antimoine... »

Mais la ressemblance s'arrête là : les radicaux métalliques ne peuvent être décomposés à la façon des radicaux organiques, et on a vu, au commencement de ce chapitre, comment l'étude des chaleurs spécifiques établit entre eux une différence profonde.

§ 3. — TRAVAUX DE M. STAS. — OBJECTIONS DE M. MARIGNAC. — NOUVELLES EXPÉRIENCES DE M. DUMAS. — DISCUSSIONS RÉCENTES SUR LES POIDS ATOMIQUES.

En 1860, M. Stas, à la suite d'une série de recherches très précises sur l'azote, le chlore, le soufre, le potassium, le plomb et l'argent, conclut « qu'il n'existe point de commun diviseur entre les poids des corps simples qui s'unissent pour former toutes les combinaisons définies ». D'après lui, l'hypothèse de Prout serait « une pure illusion ». L'unité de l'hydrogène serait 8 fois trop grande pour le potassium, 16 fois trop grande pour l'azote.

M. Marignac objecta qu'on ne pouvait être convaincu de l'exactitude d'un poids atomique qu'après l'avoir obtenu par plusieurs méthodes indépendantes les unes des autres. Il ajoutait, à propos des travaux de M. Stas sur le poids atomique de l'argent, que « si, par une cause quelconque, l'azotate d'argent, dans les conditions les plus normales de sa préparation, ne renferme pas ses éléments dans les proportions rigoureuses de leurs poids atomiques, toutes les méthodes les plus exactes appliquées à son analyse ou à sa synthèse, donneront avec la même inexactitude le rapport de ce poids...

» Il n'est pas absolument démontré que bien des corps composés ne renferment pas constamment et normalement un excès, très faible sans doute, mais sensible dans des expériences délicates, de l'un de leurs éléments (1). »

La question soulevée par M. Marignac ne tendait à rien moins qu'à révoquer en doute l'exactitude mathématique des lois des proportions multiples et des proportions définies, qu'il ne faudrait plus considérer que comme des *lois limites*. Du même coup, l'hypothèse atomique de Dalton, basée sur l'invariabilité des rapports pondéraux des éléments qui entrent en combinaison, serait ruinée dans sa base.

(1) *Archives des sciences physiques et naturelles* (nouvelle période), t. IX, année 1860, p. 105.

M. Stas, pour répondre aux objections de M. Marignac, établit d'abord d'une façon certaine la constance de composition des combinaisons stables, et montra que cette constance est indépendante de la température et de la pression. Il prouva que le rapport proportionnel entre l'argent et le chlorure d'ammonium est une *constante*, quel que soit le mode de formation du chlorure d'ammonium et du chlorure d'argent. La pression n'exerce donc aucune influence sur la composition du chlorure d'ammonium.

Restait à démontrer l'invariabilité des rapports en poids des éléments formant les combinaisons chimiques. Pour cela, il fallait rechercher « si dans les corps binaires et dans les corps ternaires, ayant chacun *deux éléments communs*, les éléments communs existent invariablement dans les mêmes rapports en poids; autrement dit, si dans deux corps AB et ABC, les rapports en poids de A à B sont exactement les mêmes dans AB que dans ABC. » M. Stas vérifia cette constance de rapports en transformant, par l'action de l'acide sulfureux, l'iodate, le bromate et le chlorate d'argent en bromure, chlorure et iodure. Cette transformation s'accomplit « *sans qu'une fraction, quelque minime qu'elle soit, d'iode, de brome, de chlore ou d'argent, devienne libre* ».

M. Stas, reprenant à nouveau, par des méthodes originales, la détermination des poids atomiques de l'azote, de l'argent, du lithium, du sodium et du potassium, trouva que la différence entre le poids d'une molécule du chlorure de l'un de ces métaux et l'azotate correspondant, ne devient une *constante* qu'à la condition de rejeter les équivalents simples concordant avec l'hypothèse de Prout. En adoptant, au contraire, les nombres plus complexes, déduits des expériences de M. Stas, cette différence est une constante ayant pour valeur moyenne 26,588.

Les recherches de M. Stas ont donc prouvé sans réplique que la loi des proportions chimiques est d'une exactitude mathématique.

Si l'on prend arbitrairement le nombre 16 comme représentant le poids atomique de l'oxygène, on trouve pour les valeurs des poids atomiques, telles qu'elles résultent de ces expériences :

Argent............	107,930
Azote..............	14,044
Brome.............	79,952
Chlore.............	35,457
Iode...............	126,850
Lithium...........	7,022
Potassium.........	39,137
Sodium............	23,043

Mais, d'après M. Stas, si l'on prend l'hydrogène pour unité, le véritable poids atomique de l'oxygène serait 15,96, c'est-à-dire qu'il différerait de 1/400e du nombre généralement admis. En réduisant proportionnellement les nombres du tableau précédent, on obtient :

Pour l'argent...........	107,660
— l'azote............	14,009
— le brome..........	79,750

Pour le chlore..........	35,368
— l'iode..............	126,533
— le lithium.....	7,004
— le potassium	39,040
— le sodium..........	22,980

Tous ces poids, à l'exception de ceux de l'azote et du lithium, s'écartent considérablement des nombres entiers. Il en résulte, pour M. Stas, que la loi de Prout « n'existe pas dans la réalité des choses », les rapports des poids atomiques étant *incommensurables*.

Tout en rendant justice à l'admirable travail de M. Stas, M. Marignac fit observer qu'à l'exception de trois corps, les poids atomiques déterminés par ce savant « sont représentés par des nombres qui ne diffèrent des nombres entiers que de quantités infiniment plus faibles que celles que le calcul des probabilités aurait fait prévoir ». L'écart moyen n'est que de 0,103 au lieu de 0,5 comme l'indique la théorie. Le chimiste génevois incline à « ranger la loi de Prout à côté des lois de Mariotte et de Gay-Lussac ». Dans sa pensée, c'est à des causes secondaires, encore inconnues, qu'il faudrait attribuer les légères perturbations qui altèrent la simplicité des rapports des poids atomiques.

La discussion en était restée là, lorsqu'en 1878 M. Dumas, convaincu que ces irrégularités provenaient de quelque cause d'erreur restée inaperçue, s'avisa de comparer les diverses synthèses du chlorure d'argent. Il trouva que les nombres obtenus par les divers expérimentateurs présentent entre eux des différences considérables. On a, en effet, par synthèse, pour 100,000 d'argent :

D'après	Berzelius.............	132,700	de chlorure.
—	M. Marignac..........	132,842	—
—	M. Stas...............	132,850	—
—	M. Dumas.............	132,870	—
—	Gay-Lussac............	132,890	—
—	H. Rose...............	133,014	—

M. Dumas pensa qu'il fallait attribuer ces divergences à la présence de quelque gaz occlus par l'argent métallique, au moment de la fusion.

Il fit préparer 1 kilogramme d'argent pur, fondu avec un peu de borax et de nitre. C'est en effet sur le métal purifié de cette façon qu'ont porté la plupart des déterminations que nous venons de rappeler, et notamment celles de M. Stas. Cet argent fut placé dans un ballon de porcelaine, dans lequel on faisait le vide à l'aide d'une trompe de Sprengel. Le ballon fut porté à une température de 500 à 600 degrés. Pendant six heures il se dégagea de l'oxygène pur, dont la quantité totale s'éleva à 57 centimètres cubes. Le kilogramme d'argent soumis à l'expérience contenait donc 82 milligrammes d'oxygène et 999,918 d'argent. En soumettant au même traitement 1 kilogramme d'argent, maintenu en fusion pendant un quart d'heure en présence d'un peu de nitre, il s'est dégagé 158 centimètres cubes d'oxygène pesant 226 milligrammes. Dans une troisième expérience, 1 kilogramme d'argent, obtenu par réduction du chlorure d'argent par le carbonate de soude avec addition de nitre, a donné 174 centimètres cubes de gaz, représentant 249 milligrammes.

On voit par là comment toutes les synthèses du chlorure d'argent ont pu être entachées d'erreur ; le poids apparent du métal employé se trouvant augmenté, tandis que celui du chlorure éprouve une diminution correspondante. MM. Stas et Marignac avaient trouvé que le rapport du chlore à l'argent est 108 : 35,47. En faisant subir à ce nombre la correction résultant de l'expérience capitale que nous venons de rappeler, on retombe sur le rapport simple 108 : 35,5 que M. Dumas avait obtenu tout d'abord.

Cette expérience retentissante a tout remis en question. Elle a ôté une grande partie de leur valeur aux arguments que M. Stas avait invoqués à la suite de ses déterminations. Les partisans de l'unité de matière, un moment réduits au silence, ont repris confiance. Mais voici de nouveaux venus qui contestent la rigueur de la loi des proportions définies. D'après eux, si les poids atomiques ne correspondent pas à des nombres entiers, comme le veut l'hypothèse de Prout, il faut attribuer ces écarts à de légères variations des poids atomiques. M. Stas a pu établir « la constance absolue de la composition chimique pour certains corps et dans certaines conditions », mais rien ne prouve que dans des conditions différentes cette constance subsisterait encore (1).

Examinons un moment cette nouvelle hypothèse qui trouble si profondément notre conception des phénomènes de la combinaison. On se souvient des réserves de M. Marignac au sujet de la constance de composition ; mais ses objections ne portaient guère que sur la pureté des corps soumis à l'analyse. Mendéléeff est, croyons-nous, le premier qui ait émis l'idée que le poids d'une quantité donnée de matière puisse subir des variations. Il dit expressément (chapitre V de son mémoire sur la loi périodique) :

« On peut considérer la loi de conservation du poids comme un cas spécial de la loi de conservation de la force ou du mouvement. Le poids a évidemment pour cause une espèce particulière de mouvements de la matière, et il n'y a aucune raison de nier la possibilité de la transformation de ces mouvements en énergie chimique, ou en une autre forme de mouvement. Deux des phénomènes que l'on peut observer maintenant sur les éléments, la constance du poids atomique et l'indestructibilité, sont, jusqu'à présent, en rapport intime et même historique ; si donc un élément connu devait se décomposer, ou s'il devait s'en former un nouveau, il serait possible que ces phénomènes fussent accompagnés d'une diminution ou d'une augmentation de poids. »

Une pareille hypothèse est en dehors de toute vérification expérimentale. Bien qu'on puisse en concevoir philosophiquement la possibilité, elle ne peut prendre rang dans la science. Mais, dans un mémoire récent, M. Boutlerow a émis l'idée que la valeur chimique d'un élément n'est pas constante. Il admet que, dans le carbone par exemple, le poids atomique pourrait, dans certaines conditions, s'abaisser temporairement. Sa capacité de saturation ayant augmenté d'une quantité correspondante, il en résulte qu'un même poids de carbone ainsi modifié pourra produire une quantité d'acide carbonique plus grande. Pour M. Boutlerow, « le poids atomique d'un élément ne représente qu'une certaine quantité pondérale de matière, porteur d'une quantité déter-

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t XXXIX, p. 266.

minée d'énergie chimique ». Il admet que l'énergie chimique pourrait varier dans un atome au même titre que la force vive calorifique ou la vitesse, la masse restant constante.

Cette théorie, un peu hasardée, s'appuie sur un certain nombre de résultats anormaux, obtenus par M. Schutzenberger dans l'analyse de quelques hydrocarbures et dans des expériences de synthèse de l'acide carbonique et de l'eau. Le mémoire complet n'ayant pas encore été publié, il serait prématuré de juger ce travail d'après le résumé sommaire qu'en a donné l'auteur. On peut cependant, d'ores et déjà, faire les réserves les plus expresses au sujet des résultats obtenus dans l'analyse des hydrocarbures. Tous les chimistes savent avec quelles difficultés on parvient à brûler les dernières traces de carbone dans la combustion des carbures à poids moléculaire élevé, et en particulier de ceux qui appartiennent aux séries benzénique et camphénique. La théorie de M. Berthelot rend compte de ce curieux phénomène. Une partie de l'hydrocarbure primitif se transforme, par condensations successives, avec perte d'hydrogène, en produits charbonneux très difficilement combustibles, et, par suite, la limite d'erreur du dosage du carbone dans les composés organiques dépasse plus de 1 pour 100. Des déterminations de ce genre ne peuvent donc être invoquées pour combattre les résultats obtenus par M. Stas à l'aide des méthodes les plus rigoureuses de l'analyse. Les nombres que M. Schutzenberger a obtenus pour l'eau, l'acide carbonique, etc., sont en contradiction avec ceux que MM. Dumas, Stas, Marignac et tant d'expérimentateurs de premier ordre ont déduits de leurs expériences classiques; mais il se peut que quelques causes d'erreur, du genre de celle que M. Dumas a signalée pour l'argent, se soient glissées dans les analyses si exactes du savant chimiste.

Quoi qu'il en soit, si ces nouvelles idées doivent jamais prévaloir, ce ne sera qu'après une revision laborieuse de nos poids atomiques, revision entreprise par un grand nombre de chimistes, à l'aide de méthodes rigoureuses et variées. Il faudra en outre prouver qu'à chaque condition spéciale de formation d'une combinaison variable correspond toujours une même différence de composition, quelle que soit la méthode analytique qu'on ait employée. La question soulevée par MM. Schutzenberger et Boutlerow n'est donc pas près de recevoir une solution définitive (1).

(1) Voici les principaux résultats des analyses de M. Schutzenberger : 1° La combustion des hydrocarbures du pétrole et de l'essence de térébenthine, effectuée *à basse température*, donne sur le carbone une perte de 1 à 1 1/2 pour 100. Cette perte, on vient de le dire, est probablement due à la formation d'une petite quantité d'un charbon très condensé, qui ne se combine pas avec l'oxygène à la température de l'expérience. Pour que le carbone libre brûle dans un courant d'oxygène, il faut un certain travail préliminaire de la chaleur correspondant à une dépolymérisation suffisamment avancée; à chaque état isomérique distinct doit correspondre une température de combustion déterminée (pour le diamant, elle dépasse la fusion du verre de Bohême).

2° En réduisant un poids connu d'oxyde de cuivre par l'oxyde de carbone pur et pesant le cuivre réduit et l'acide carbonique formé, on trouve que le rapport de CO à O est égal à $\frac{14}{8}$ au lieu de $\frac{14}{8,05}$.

En remplaçant l'oxyde de carbone par l'hydrogène on trouve que le rapport en H et O est

$\frac{1}{7,96}$ au lieu de $\frac{1}{8}$. Cette hypothèse conduirait à une valeur de 5,91 pour l'équivalent du carbone.

3° De nouvelles expériences de synthèse de l'eau montrent que le rapport de l'oxygène à l'hydrogène varie avec l'état de division de l'oxyde, la température et la durée du contact de l'eau formée avec l'oxydant. Ce rapport peut varier de 7,95 à 8,15.

Quand le rapport dépasse 8, l'eau formée possède des propriétés oxydantes, distinctes de celles de l'eau oxygénée.

4° Il résulte d'un grand nombre d'analyses que la composition des oxydes métalliques peut varier entre certaines limites, selon les conditions de formation.

Ajoutons que, d'après M. Schutzenberger lui-même, toutes ces anomalies peuvent s'expliquer, sans porter atteinte à la rigueur mathématique de la loi des proportions multiples. Il suffit d'admettre que les produits de chacune de ces réactions sont mélangés à des composés plus riches ou plus pauvres en oxygène que ceux que nous connaissons actuellement.

CHAPITRE III

LA LOI PÉRIODIQUE.

Les tentatives de classification que nous avons passées en revue, basées sur des considérations empiriques, n'avaient pu conduire à ces relations profondes de cause à effet qui caractérisent les lois de la physique. La loi de Prout, purement numérique, n'est qu'une hypothèse séduisante par sa simplicité ; mais vraie ou fausse, elle ne jette aucun jour sur les rapports entre les divers états de condensation de la matière primordiale, et sur les propriétés correspondant à ces états successifs.

Un chimiste russe, M. Mendéléeff, a réussi à découvrir une corrélation régulière entre les propriétés et la masse chimique des éléments. Il lui a donné le nom de loi périodique. Nous nous proposons d'en donner une analyse complète ().

§ 1. — PRINCIPES DE LA LOI PÉRIODIQUE

En rapprochant tous les éléments d'après les grandeurs de leur masse chimique, on remarque aussitôt des relations réciproques entre leurs propriétés et leurs poids atomiques ; ces relations présentent, en outre, la forme d'une fonction périodique.

Disposons, en effet, les éléments légers d'après leur grandeur en deux séries arithmétiques, de la façon suivante :

Li = 7;	Be = 9,4;	B = 11;	C = 12;	Az = 14;	O = 16;	Fl = 19.
Na = 23;	Mg = 24;	Al = 27,3;	Si = 28;	P = 31;	S = 32;	Cl = 35,5.

On voit de suite : 1° que le caractère des éléments se modifie graduellement à mesure que la masse chimique s'accroît ; 2° que les membres correspondants de chacune des séries, le lithium et le sodium, l'azote et le phosphore, le fluor et le chlore, etc., offrent la plus grande analogie et donnent les mêmes formes de combinaison ; en un mot, ils se modifient périodiquement.

La régularité de la modification graduelle de l'aptitude des éléments à entrer en combinaison et du type chimique de leurs composés, apparaît nettement quand on compare leurs combinaisons hydrogénées et oxygénées. On voit la

(1) On adoptera dans ce chapitre la notation atomique, le système de Mendéléeff étant fondé sur les rapports entre les poids atomiques des éléments. Il est juste de rappeler que, plusieurs années avant la publication du mémoire du chimiste russe, M. de Chancourtois avait proposé, sous le nom de *vis tellurique*, une classification en spirale des éléments qui, malgré ses imperfections et ses obscurités, contient en germe le principe de la loi périodique.

limite de saturation de chacun des éléments des deux séries varier progressivement, sans qu'on puisse y intercaler de membre intermédiaire.

C'est ainsi que les quatre derniers membres sont seuls aptes à se combiner avec l'hydrogène en donnant les types

$$RH^4, \quad RH^3, \quad RH^2, \quad RH.$$

La stabilité et le caractère acide de ces composés varient en même temps que la forme de combinaison. Tandis que l'acide chlorhydrique est un acide fort et d'une grande stabilité, l'acide sulfhydrique n'est déjà plus qu'un acide faible, décomposable par la chaleur, et l'hydrogène phosphoré présente déjà les caractères d'une base faible, se décomposant aisément sous l'influence de la chaleur.

Examinons maintenant les oxydes supérieurs anhydres de la seconde série, c'est-à-dire ceux qui sont capables de former des hydrates et de se combiner entre eux pour donner naissance à des sels. On a :

Na^2O,	Mg^2O^2,	Al^2O^3,	Si^2O^4,	P^2O^5,	S^2O^6,	Cl^2O^7.
	ou MgO.		ou SiO^2.		ou SO^3.	

Du premier terme au troisième, les propriétés basiques vont en diminuant; à partir du quatrième, l'acidité devient de plus en plus marquée.

Si l'on désigne par X les éléments H, Cl, AzO^3, OH, K, OK, etc., et par X^2 les éléments O, S, SO^4, CO^3, etc., on voit de suite qu'aux sept oxydes ci-dessus, correspondent les dérivés normaux salins :

$$NaX, \quad MgX^2, \quad AlX^3, \quad SiX^4, \quad PX^5, \quad SX^6, \quad ClX^7.$$

La composition des hydrates présente la même régularité :

$$Na(OH); \quad Mg(OH)^2; \quad Al(OH)^3; \quad Si(OH)^4; \quad PO(OH)^3; \quad SO^2(OH)^2; \quad ClO^3(OH).$$

On remarquera que la limite supérieure des combinaisons hydrogénées étant RH^4, celle des oxydes est RO^4; la plus haute forme de combinaison connue des hydrates est pareillement $R(OH)^4$.

Mendéléeff fait observer qu'à partir du silicium, les hydrates contiennent le même nombre d'atomes d'hydrogène que les combinaisons hydrogénées correspondantes; ils n'en diffèrent que par l'addition de quatre atomes d'oxygène. Les combinaisons limites chlorées correspondent aux combinaisons oxygénées :

RO^2,	R^2O^3,	RO
RCl^4,	RCl^3,	RCl^2.

Souvent elles n'atteignent pas la limite : ainsi le chlorure d'iode répond à la

formule ICl^3, tandis que l'acide periodique est I^2O^3; et il n'y a pas de chlorure d'arsenic correspondant à l'acide arsénique anhydre.

Mais ce ne sont pas là les seules relations entre les propriétés des éléments et la grandeur de leurs poids atomiques.

Les métaux sont d'ordinaire placés au commencement des séries, et les métalloïdes à la fin. Les oxydes des premiers sont basiques, ceux des derniers sont acides; au milieu se placent les oxydes indifférents.

Les poids spécifiques et les volumes atomiques se modifient avec la même régularité, comme on le verra plus loin.

La volatilité des éléments et de leurs oxydes diminue depuis le sodium jusqu'au silicium, pour augmenter ensuite à partir de ce dernier.

L'examen de toutes les autres séries fait découvrir des relations du même ordre. On voit, dans chacune d'elles, les propriétés se modifier régulièrement avec l'accroissement des poids atomiques, et ces modifications se répéter avec un parallélisme complet pour les membres correspondants de ces diverses périodes. Mendéléeff a donc pu formuler ainsi la loi périodique: « *Les propriétés des corps simples, la constitution de leurs combinaisons, ainsi que les propriétés de ces dernières, sont des fonctions périodiques des poids atomiques des éléments.* »

Reste à déterminer la longueur de chacune de ces périodes. Les faits que nous avons rapportés plus haut, nous ont déjà amené à découvrir une période composée de sept éléments, en tête desquels se trouve placé le lithium. C'est là ce que Mendéléeff appelle une *petite période*. La première série commence à l'hydrogène, dont le poids atomique est pris pour unité; cette période ne comporte qu'un seul représentant. La série du lithium vient ensuite; puis, en troisième lieu, la série commençant au sodium. En continuant à disposer ainsi les éléments par *petites périodes*, Mendéléeff a dressé le tableau suivant qui constitue une table à deux entrées. Chacune des périodes occupe une ligne horizontale; il en résulte que les membres correspondants des diverses séries se trouvent placés sur une même colonne verticale, de manière à former sept groupes d'éléments analogues. On a rangé dans un huitième groupe tous les éléments qui n'ont pu trouver place dans les petites périodes. Ils forment la transition entre les derniers membres des séries paires et les premiers membres des séries impaires. Ils présentent entre eux des analogies pareilles à celles des autres groupes. Leurs volumes atomiques sont faibles; ils condensent facilement l'oxygène; leurs oxydes supérieurs sont faiblement acides ou alcalins et se transforment aisément en oxydes inférieurs. Leur forme de combinaison limite avec l'oxygène est RO^4 ou R^2O^8; ils donnent naissance à des cyanures doubles alcalins stables appartenant à l'un des trois types, K^4RCy^6, K^3RCy^6, K^2RCy^4; ils donnent des combinaisons ammoniacales stables.

TABLEAU I

SÉRIES	GROUPE I R^2O	GROUPE II RO	GROUPE III R^2O^3	GROUPE IV RH^4 RO^2	GROUPE V RH^3 R^2O^5	GROUPE VI RH^2 RO^3	GROUPE VII RH R^2O^7	GROUPE VIII RO^4
1	H = 1	»	»	»	»	»	»	»
2	Li = 7	Gl = 9,4	B = 11	C = 12	Az = 14	O = 16	Fe = 19	»
3	Na = 23	Mg = 24	Al = 27,3	Si = 28	P = 31	S = 32	Cl = 35,5	»
4	K = 39	Ca = 40	— = 44	Ti = 48	V = 51	Cr = 52	Mn = 55	Fe = 56; Co = 59 Ni = 59; Cu = 63
5	(Cu = 63)	Zn = 65	— = 78	— = 82	As = 75	Se = 78	Br = 80	»
6	Rb = 85	Sr = 87	?Yt = 88	Zr = 90	Nb = 94	Mo = 96	— = 100	Ru = 104; Rh = 104 Pd = 106; Ag = 108
7	(Ag = 108)	Cd = 112	In = 113	Sn = 118	Sb = 122	Fe = 125	I = 127	»
8	Cs = 133	Ba = 137	?Di = 138	?Ce = 140	»	»	»	»
9	»	»	»	»	»	»	»	»
10	»	»	?Er = 178	?La = 180	Ta = 182	W = 184	»	Os = 195; Ir = 107 Pt = 198; Au = 199
11	[Au = 199)	Hg = 200	Ti = 204	Pb = 207	Bi = 208	»	»	»
12	»	»	»	Th = 231	»	Ur = 240	» »	»

Si l'on compare, dans le tableau précédent, à partir de la quatrième série, les membres correspondants des séries paires et impaires, on verra qu'ils diffèrent sensiblement. Au contraire, les membres pairs ou impairs d'un même groupe se rapprochent par de grandes analogies. Ainsi, les métalloïdes les mieux caractérisés appartiennent surtout aux séries impaires, tandis que les métaux se montrent surtout dans les séries paires. On voit un exemple de ce fait dans le cinquième groupe, où le vanadium, le niobium et le tantale appartiennent aux séries paires, tandis que le phosphore, l'arsenic, l'antimoine, le bismuth font partie des séries impaires.

Les membres des séries paires ne donnent pas de combinaisons avec l'hydrogène et ne s'unissent pas avec les radicaux organiques; malgré l'analogie des chlorures d'étain et de silicium avec le chlorure de titane, on n'a pu réussir à transformer ce dernier en titane-éthyle.

Seuls les membres de la seconde série paraissent faire exception; par leurs propriétés acides, et la facilité avec laquelle ils donnent naissance à des combinaisons hydrogénées et à des radicaux organo-métalliques, ils se rapprochent des éléments impairs. Cette anomalie s'explique néanmoins, si l'on considère que cette série ne contient pas de huitième groupe comme les autres séries paires, et que la différence entre les poids atomiques de ces éléments et ceux de la quatrième série n'est que de 32 à 36, tandis que la différence moyenne entre les poids atomiques des séries paires successives est d'environ 46. Les rapports des masses chimiques se trouvant modifiés, ce changement entraîne une perturbation corrélative dans les propriétés qui sont sous leur dépendance.

On remarque encore quelques écarts de ce genre entre les premiers membres de la troisième série et les termes correspondants de la cinquième, mais ils disparaissent dès qu'on atteint le phosphore et l'arsenic; la différence entre les poids atomiques redevenant normale, on retrouve aussitôt, entre les propriétés des éléments, des relations régulières :

3e série..........	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
5e série..........	Cu	Zn	»	»	As	Se	Br
Différence........	40	41			44	46	45

Mendéléeff propose de désigner les membres de la seconde série sous le nom d'*éléments typiques*, pour caractériser leur allure spéciale. L'hydrogène doit être rangé dans la même catégorie. La forme de son oxyde salin H^2O et de ses sels HX lui assigne sa place en tête du premier groupe; il a pour analogues impairs, dans l'ordre successif, le sodium, le cuivre, l'argent et l'or. On remarquera que les trois derniers de ces métaux occupent deux places différentes dans le tableau I, l'une dans le premier groupe, l'autre dans le huitième. Leurs formes de combinaisons inférieures les rangent en effet à la suite de l'hydrogène et du sodium; et, bien que leurs formes limites ne puissent atteindre le type RO^4, ils n'en appartiennent pas moins au huitième groupe, où les oxydes de chaque série paire contiennent de moins en moins d'oxygène, à mesure que le poids atomique augmente.

Cette curieuse particularité de trois éléments, cuivre, argent, or, appartenant à la fois au dernier terme d'une série paire et d'une série impaire, et pour ainsi dire à cheval sur deux petites périodes, a suggéré à Mendéléeff l'idée que celles-ci pourraient bien n'être que des fragments de périodes plus grandes. Cette idée s'est trouvée confirmée par les ressemblances entre les oxydes inférieurs des derniers membres des séries paires avec ceux des premiers membres des séries impaires. Le fait que les membres consécutifs d'un même groupe ne présentent entre eux que de faibles analogies, tandis que les ressemblances deviennent frappantes dès que l'on compare entre eux les nombres correspondants des séries paires ou impaires ; ce fait, disons-nous, entraîne irrésistiblement la conviction qu'il existe de grandes périodes formées par l'union d'une série paire avec une série impaire reliées entre elles par les séries intermédiaires du huitième groupe. Il y a entre ces *grandes périodes*, une ligne de démarcation bien accusée ; car on remarquera qu'en tête de chacune des séries paires à partir de la quatrième, se trouve un métal alcalin, tandis que les séries impaires se terminent par un haloïde.

En négligeant les éléments typiques, on pourra donc construire de grandes périodes de dix-sept membres, dont la première commencera au potassium pour s'arrêter au brome.

Nous reproduisons ici le tableau dressé par Mendéléeff :

TABLEAU II

ÉLÉMENTS TYPIQUES			LES GRANDES PÉRIODES				
			K = 39	Rb = 85	Cs = 133	»	»
			»	Sr = 87	Ba = 137	»	»
			Ca = 40	? Yt = 82?	? Di = 138?	Er = 178?	»
			Ti = 48	Zr = 90	Ce = 140	La = 180	Th = 231
			V = 51	Nb = 94	»	Fa = 182	»
			Cr = 52	Mo = 96	»	W = 184	Ur = 240
			Mn = 55	»	»	»	»
			Fe = 56	Ru = 104	»	Os = 195?	»
			Co = 59	Rh = 104	»	Ir = 197	»
			Ni = 59	Pd = 106	»	Pt = 198?	»
H = 1	Li = 7	Na = 23	Cu = 63	Ag = 108	»	Au = 199?	»
	Gl = 9,4	Mg = 24	Zn = 65	Cd = 112	»	Hg = 200	»
	B = 11	Al = 27,3	»	In = 113	»	Tl = 204	»
	C = 12	Si = 28	»	Sn = 118	»	Pb = 207	»
	Az = 14	P = 31	As = 75	Sb = 122	»	Bi = 208	»
	O = 16	S = 32	Se = 78	Te = 125?	»	»	»
	F = 19	Cl = 35,5	Br = 80	I = 127	»	»	»

VARIATIONS PÉRIODIQUES DES VOLUMES ATOMIQUES, d'après M. LOTHAR MEYER.

Volumes atomiques

Poids atomiques

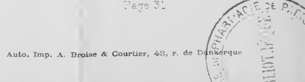
Loi de Dulong et Petit

H Li Be B C Az O F Na Mg Al Si P S Cl K Ca Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn Ga As Se Br Rb Sr Y Zr Nb Mo Ru Rh Pd Ag Cd In Sn Sb I Te Cs Ba Ce La Di Er Ta W Au Ir Pt Os Hg Tl Pb Bi Th U

électronégatifs gazeux — électropositifs ductiles — électronégatifs fusibles et volatils — électro-positifs ductiles — électronégatifs peu fusibles cassants — électropositifs ductiles — fusibles électronégatifs cassants — volatils — électro-positifs ductiles — électronégatifs peu fusibles cassants — électropositifs ductiles — électronégatifs cassants fusibles et volatils — électro-négatifs peu fusibles cassants — peu fusibles — fusibles électro-positifs ductiles — fusibles et volatils électro-négatifs cassants

Graphite — Diamant

Auto. Imp. A. Broise & Courtier, 43, r. de Dunkerque



Le nouvel ordre dans lequel les éléments se trouvent ainsi rangés, rappelle la classification électro-chimique de Berzelius. Chacune de ces périodes commence, en effet, par un métal alcalin électro-positif et se termine par un élément haloïde.

Les premiers et les derniers nombres des *grandes périodes* sont les seuls qui aient un caractère chimique nettement tranché, et qui réagissent facilement sur les autres éléments. A ce point de vue, il semblerait naturel de considérer les grandes périodes comme formant des séries absolument distinctes; mais, ainsi que l'observe Mendéleeff, « en réalité, la série des éléments est ininterrompue et représente, jusqu'à un certain degré, une fonction en spirale. »

Au milieu des séries se trouvent les corps rares. Un coup d'œil sur le tableau II les montrera tous réunis sur deux lignes horizontales. Les métaux nobles sont de même groupés ensemble. Puis suivent les métaux usuels; enfin, entre les métalloïdes et les métaux proprement dits, viennent se placer l'antimoine, l'arsenic, le bismuth, dont les propriétés sont intermédiaires entre celles de ces deux ordres d'éléments.

Dans un même groupe, ce sont les éléments à poids atomique élevé qui forment les oxydes les plus basiques ou les acides les plus faibles. Ainsi, dans le cinquième groupe, c'est l'oxyde de bismuth Bi^2O^3 qui est la base la plus énergique; puis, vient l'oxyde d'antimoine Sb^2O^3 et le sous-oxyde d'arsenic As; l'acide phosphoreux ne présente plus de caractère basique. De même, dans le quatrième groupe, l'acide plombique n'est que très faiblement acide; dans l'acide stannique les propriétés basiques et acides sont déjà plus marquées, et l'acide silicique est franchement acide.

Les oxydes sont d'autant plus réductibles qu'ils appartiennent à un élément à poids atomique plus élevé. On remarque de même que, dans les métaux lourds, ce sont les composés les moins oxygénés qui présentent le plus de stabilité. Ainsi, l'acide bismuthique est beaucoup moins stable que l'oxyde bismuthique, et on peut établir un rapprochement analogue entre le bioxyde de plomb et le protoxyde.

Dans le deuxième groupe, la volatilité, les propriétés basiques de l'oxyde RO, la réductibilité à l'état métallique, et l'aptitude à donner un sous-oxyde R^2O, s'accroissent avec le poids atomique. C'est le contraire qui arrive dans les derniers groupes, comme on peut le voir en comparant le chlore, le brome et l'iode, dont la volatilité est en raison inverse de la masse chimique. L'oxygène, le soufre et le sélénium présentent une relation du même ordre.

En raison de la progression constante qu'on observe entre les propriétés des corps appartenant à des groupes successifs, on doit s'attendre à voir la volatilité et la fusibilité d'un groupe intermédiaire présenter un caractère mixte; l'élément du milieu doit être moins fusible que les deux éléments extrêmes. C'est ce qui explique pourquoi le gallium, placé dans le troisième groupe entre l'aluminium et l'indium, fond vers 30 degrés.

La découverte de ce nouveau métal, dont les principales propriétés et le poids atomique avaient été prévus par Mendéléeff, constitue une confirmation éclatante de la loi périodique. Il nous reste à montrer comment, dans la pensée de son auteur, cette relation peut fournir les bases d'une classification nouvelle,

servir de guide dans la détermination de poids atomiques encore incertains, et faire entrevoir les propriétés des nouveaux corps simples qui viendront tôt ou tard combler les vides des périodes.

§ 2. — APPLICATIONS DE LA LOI PÉRIODIQUE.

Nous avons vu combien les systèmes artificiels ou naturels de classification, proposés jusqu'ici sont incomplets. Il leur manque à tous ce caractère de coordination rigoureuse qui distingue les séries de la chimie organique.

D'après Mendéléeff, la loi périodique comble cette lacune : la place d'un élément dans le système est nettement fixée, d'après son poids atomique et la forme supérieure de son oxyde. Sa position est à la fois fonction de la série et du groupe auxquels il appartient. Elle est aussi sûrement marquée qu'un point d'une courbe pour les valeurs déterminées de l'abscisse et de l'ordonnée.

Appelons X et Y les éléments qui suivent et précèdent l'élément R dans la même série, et R',R'', ceux qui viennent immédiatement au-dessus et au-dessous dans le même groupe ; la position de l'élément R sera figurée par le schéma suivant :

Série de l'ordre $(n+2)$... X'R'Y'
Série de l'ordre n......... XRY ($R'' - R =$ à peu près $R - R' = 45$ environ).
Série de l'ordre $(n-2)$... X''R''Y'

Il sera donc possible d'établir, entre ces divers éléments voisins, des proportions qui donneront, sous une forme mathématique, l'expression de leurs relations réciproques. C'est à ce rapport d'un élément avec ceux qui l'entourent immédiatement, que Mendéléeff a donné le nom d'*atomanalogie*. Ainsi, le tellure a pour atomanalogues l'arsenic et le brome, le sélénium et le tellure ; son poids atomique est exactement la moyenne des poids de ces quatre éléments :

$$78 = \frac{(75 + 80 + 32 + 125)}{4},$$

et la forme de sa combinaison hydrogénée tient le milieu entre celles de l'arsenic et du brome.

Montrons par quelques exemples avec quelle sûreté ces considérations permettent d'assigner leur place véritable à des corps qu'on n'avait pu classer jusqu'ici d'une façon certaine.

Les chimistes ont longtemps attribué à la glucine la formule Gl^2O^3. Dans cette hypothèse, il faut attribuer au glucinium un poids atomique égal à 14,1 et le ranger à côté de l'azote. Ses oxydes supérieurs auraient alors pour formules GlO^3 et Gl^2O^5 et auraient des propriétés acides, ce qui est en opposition avec les faits. En adoptant, au contraire, la formule GlO, proposée par Awdéeff, le poids atomique de cet élément devient 9,4 et il prend place entre le lithium et le bore.

Pour justifier cette manière de voir, examinons les relations réciproques qu'on peut déduire des proportions du glucinium avec ses atomanalogues.

On a d'abord :

$$Gl : Li = Bo : Gl.$$

La volatilité du chlorure de glucinium est, en effet, comprise entre celles des chlorures de lithium et de bore; la glucine est de même une base plus faible que la lithine et plus énergique.

On peut encore écrire :

$$Gl : Mg = Li : Na = B : Al.$$

Ce rapport est en harmonie avec les propriétés des oxydes respectifs de ces éléments; en effet, la glucine et la lithine sont des bases moins fortes que la magnésie et la soude, et l'acidité est moins prononcée dans l'acide borique que dans l'alumine. La solubilité de la glucine dans la potasse s'accorde également avec cette proportion.

Une troisième équation :

$$Gl : Al = Li : Mg = B : Si$$

montre que, si la glucine se rapproche à tant d'égards de l'alumine, malgré leur différence de composition, il en est de même de la lithine et de la magnésie, de l'acide borique et de la silice, qui présentent entre eux de nombreuses analogies, bien que tous les chimistes s'accordent à leur assigner des formules différentes.

Des considérations du même ordre justifient les poids atomiques du bore, et celui du vanadium.

La position du vanadium entre ses atomanalogues, or et mercure, plomb et bismuth, ressort nettement de la proportion :

$$Tl : Al = Hg : Mg = Pb : Si.$$

L'oxyde supérieur du thallium Tl^2O^3 est le seul qui soit comparable à l'alumine. On observe une relation pareille entre les oxydes de mercure et l'oxyde de magnésium; l'analogie n'existe qu'entre l'oxyde mercurique et la magnésie. De même, le peroxyde de plomb offre seul quelques traits de ressemblance avec la silice. La basicité, très marquée dans l'oxyde mercurique et la magnésie, décroît dans l'alumine et le sesquioxyde de thallium, pour disparaître dans le peroxyde de plomb et la silice, qui se comportent comme des acides faibles.

La propriété de l'oxyde mercurique de déplacer la magnésie, correspond à la basicité plus marquée de l'oxyde de thallium par rapport à l'alumine. L'alumine ne forme qu'un seul oxyde, tandis que le thallium donne naissance aux deux oxydes Tl^2O et Tl^2O^3; le magnésium et le silicium, dont on ne connaît

qu'une forme d'oxydation, diffèrent aussi du mercure et du plomb; ces derniers fournissant les deux formes inférieures d'oxydes Hg^2O et PbO.

La loi périodique peut encore servir de guide pour la détermination des poids atomiques d'éléments dont l'équivalent a été déjà fixé.

On attribue généralement à l'*indium* un poids atomique égal à 75, l'oxyde étant représenté par la formule InO. Mendéléeff adopte la formule In^2O^3 pour l'oxyde, et le nombre 113 pour le poids atomique du métal. La densité, la fusibilité, la réductibilité de cet élément déduites de ses analogues atomiques, sont d'accord avec la nouvelle place que lui assigne l'auteur de la loi périodique, et les propriétés de l'oxyde et des sels paraissent confirmer la formule qu'il propose.

L'*urane*, avec la composition de son oxyde U^2O^3 et le poids atomique 120, adoptés par M. Péligot, ne peut trouver place dans le système. En doublant son poids atomique on le range dans la douzième série, au bas du sixième groupe. La formule de son oxyde devient alors UrO^3, et on peut objecter qu'une richesse aussi grande en oxygène s'accorde peu avec les propriétés basiques de l'oxyde d'urane; mais on doit remarquer que, dans chaque groupe, à mesure que le poids atomique augmente, les oxydes tendent à perdre leur caractère acide et à devenir franchement basiques. Des faits nombreux, invoqués par Mendéléeff, montrent d'ailleurs que l'oxyde d'urane a conservé quelques propriétés acides; telles sont : la volatilité du chlorure d'urane, la formation de sels doubles où l'oxyde d'urane paraît jouer le caractère d'acide, la précipitation d'uranates alcalins quand on neutralise les sels d'oxyde d'urane par la potasse ou la soude. La composition de ces précipités est représentée par $R^2Ur^2O^7$, si l'on adopte le nombre 240 pour poids atomique du métal; cette formule, qui correspond à celle des bichromates, des molybdates et des tungstates, s'accorde entièrement avec la nouvelle position de l'uranium dans le groupe qui renferme précisément le chrome, le molybdène et le tungstène.

Nous n'analyserons pas ici les recherches de Mendéléeff sur les métaux de la cérite. A l'époque où parut son mémoire il régnait encore une grande obscurité sur cette question. Il nous suffira de rappeler qu'il insista sur l'impossibilité de classer les métaux rares dans son système, en admettant les poids atomiques généralement adoptés. Il montra la nécessité de multiplier ces poids par 3/2. Le nombre qu'il a obtenu pour le cérium a été confirmé par les recherches postérieures; mais, à la suite des travaux de MM. de Marignac, Clève et B. Brauner, les poids atomiques du didyme et du lanthane ont dû être modifiés.

Quant à l'erbium, à l'ytterbium, au samarium et aux autres métaux rares signalés dans ces dernières années, leur étude est trop peu avancée pour permettre de leur assigner une place définitive dans le nouveau système.

Les déterminations récentes du poids atomique du tellure constituent l'une des preuves les plus décisives qu'on puisse invoquer en faveur de l'exactitude du système périodique. L'analogie chimique exige que le tellure occupe, dans la classification, la place de la cinquième série, comprise entre l'antimoine et

l'iode; son poids atomique doit donc être égal à $\frac{122+127}{2}$, soit environ 125. Si l'on considère les différences Ag — Cu = 45, Sb — As = 47, I — Br = 47, on est conduit à penser qu'on doit avoir de même Te — Se = 47. On en déduit pour la valeur du poids atomique du tellure Te = Se + 47 = 78 + 47 = 125. Les nombres donnés par Berzelius s'écartent notablement de cette valeur. Le chimiste suédois avait trouvé d'abord le nombre 116; des déterminations ultérieures lui ont donné des nombres voisins de 128. Haues a confirmé ce résultat. De là les reproches adressés à Mendéléeff d'avoir fait entrer de force le tellure dans les cadres de son système. De nouvelles expériences ont montré la justesse de ses prévisions. Wills a trouvé en 1879, pour valeur du poids atomique du tellure, les deux nombres 126,07 et 126,34. Enfin, d'après les recherches récentes de Brauner (1), le poids atomique véritable du tellure, convenablement purifié, oscille entre 124,94 et 125,4, dont la moyenne est 125, c'est-à-dire exactement le nombre adopté par Mendéléeff.

Pour qu'une théorie s'impose, il ne suffit pas qu'elle embrasse la totalité des faits connus, elle doit en faire prévoir de nouveaux. Il faut ensuite que l'expérience vienne confirmer ses prédictions et contrôler la sûreté de ses méthodes.

Le tableau qui représente l'arrangement des éléments présente plusieurs lacunes. Ces places vides représentent les corps simples non encore isolés; ce sont des anneaux qui manquent à la grande chaîne en spirale des éléments, dont nous ne possédons encore que des tronçons épars. Les brillantes découvertes du cæsium, du rubidium, du thallium, du gallium font espérer que nous pourrons relier un jour ces fragments en une série ininterrompue.

On a vu comment, d'après les principes de la loi périodique, on peut déterminer les propriétés d'un élément quelconque d'après ses atomanalogues. C'est en comparant les propriétés idéales, déduites de ces considérations abstraites, avec les propriétés réelles de l'élément, qu'on peut lui assigner sa position véritable dans le système. Il est donc possible de fixer à l'avance le poids atomique approximatif et les propriétés essentielles des corps simples qui restent à découvrir.

C'est ce que Mendéléeff a fait pour quelques-uns de ces éléments hypothétiques, dans la pensée que l'avenir confirmerait l'exactitude de ses prévisions. Cette espérance s'est trouvée réalisée par la découverte du *gallium*, due à M. Lecoq de Boisbaudran.

Ce corps simple correspond à la place vacante dans la cinquième série (3e groupe), entre le zinc et l'arsenic.

Mendéléeff en avait prévu le poids atomique, la densité, l'équivalent de l'oxyde, ainsi que son aptitude à donner des aluns. Il a écrit expressément, en parlant de l'*ékaluminium* : « Le poids atomique sera El = 68; son oxyde aura la formule El^2O^3.... Le sulfure El^2S^3 doit être précipité par l'hydrogène sulfuré et sera insoluble dans le sulfure d'ammonium. Le métal s'obtiendra aisément par réduction; sa densité sera 5,9; par suite, son volume atomique sera 11,5.

(1) *Deutsche Chemische Gesellchaft*, t. XVI, p. 3035.

Il sera presque fixe et fusible à une température assez basse. Au contact de l'air il ne s'oxydera pas.... L'oxyde El^2O^3 aura pour poids spécifique environ 5,5; il doit être soluble dans les acides énergiques, former un hydrate amorphe insoluble dans l'eau, se dissolvant dans les acides et les alcalis. L'alun sera plus soluble que le sel correspondant d'aluminium... Il faut s'attendre à ce qu'il sera précipité par le carbonate de baryte. La volatilité de l'ékaluminium présentant la moyenne entre celle de l'aluminium et celle de l'indium, il est probable qu'il sera découvert par l'analyse spectrale (1). »

Toutes ces propriétés s'accordent parfaitement avec celles du gallium qui fond à 30°,15, dont la densité est 5,96 et le poids atomique 69,865. Ce n'est pourtant pas la loi périodique qui l'a fait découvrir. Son existence a été révélée à M. Lecoq de Boisbaudran par le spectroscope. Il a été guidé dans ses recherches par une loi nouvelle, d'après laquelle les poids atomiques d'éléments analogues seraient proportionnels aux longueurs d'onde de leurs raies spectrales.

La découverte récente du *scandium* est une nouvelle confirmation des prévisions de la loi périodique. Les travaux de Nilson et de Clève ont en effet démontré l'identité de ce métal avec l'élément hypothétique dont Mendéléeff avait décrit à l'avance les propriétés et fixé le poids atomique, en le désignant sous le nom d'*ékabore* d'après la place qu'il lui assignait dans la série.

Une dernière remarque au sujet de la loi périodique. — Nous avons déjà montré que la différence entre les membres correspondants de la deuxième et de la troisième série s'écarte notablement de la moyenne; mais cette différence même n'est pas une constante pour ces deux séries :

$$Gl - Li = 16; \quad Mg\ Gl = 14,6; \quad Ti - Si = 20; \quad V - P = 20.$$

En comparant les différences entre les éléments d'un même groupe appartenant respectivement aux séries 6 et 10, 7 et 11, on trouve le même défaut de concordance :

$$Pt - Pd = 91; \ Au - Ag = 98; \ Hg - Cd = 88; \ Pb - Sn = 89; \ Bi - Sb = 86.$$

Ce qui montre bien que ces différences existent en réalité et ne sont pas dues à des erreurs dans les déterminations des poids atomiques, c'est qu'on les retrouve quand on compare entre eux les nombres déduits par Stas de ses admirables expériences.

Si H = 1 et O = 15,96

Li........	= 2,004	Différence....	15,976
Na........	= 22,980	—	16,060
K.........	= 39,040		
Cl........	= 35,368	—	44,382
Br........	= 79,750	—	46,783
I.........	= 126,533		

(1) *Journal de la Société chimique russe* (1871), t. III, p. XLVII.
(2) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LXXXI, p. 1105.

Les poids atomiques ne varient donc pas avec une régularité rigoureuse, et c'est peut-être à ces perturbations qu'il faut attribuer certaines variations anormales dans les propriétés des éléments.

Il en résulte que la loi périodique présente encore un caractère un peu vague. Comme la plupart des généralisations empiriques, c'est une fonction complexe de plusieurs variables non encore déterminées. Il serait évidemment prématuré de chercher à lui assigner une formule mathématique. Tout ce qu'on peut affirmer c'est la périodicité du rapport entre la masse chimique et la forme de la combinaison des éléments. Encore verrons-nous tout à l'heure que, même réduite à ces termes, la loi nouvelle ne rend pas un compte satisfaisant d'un certain nombre de composés, et en particulier de la plupart des combinaisons dites *moléculaires*.

§ 3. — LA LOI PÉRIODIQUE ET LES VOLUMES ATOMIQUES. — TRAVAUX DE LOTHAR MEYER

Quand on compare entre eux les poids spécifiques des éléments d'une même série, on voit qu'ils atteignent un maximum au milieu de la série et qu'ils présentent un minimum à chaque extrémité. C'est l'inverse qui a lieu pour les volumes atomiques; les maxima sont aux extrémités et les minima vers le milieu de chacune des séries. La même remarque s'applique aux oxydes supérieurs, sauf en ce qui concerne leurs volumes atomiques, qui croissent régulièrement du commencement à la fin de la série. On peut facilement s'en rendre compte par le tableau ci-dessous, qui représente les variations des densités et des volumes atomiques des éléments et des oxydes de la deuxième série :

	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
Densité	0,97	1,75	2,67	2,49	1,84	2,06	1,33
Volume atomique	27	14	10	11	16	16	27

	Na^2O	Mg^2O^2	Al^2O^3	Si^2O^4	P^2O^5	S^2O^6	Cl^2O^7
Densité	2,8	3,7	4,0	2,6	2,7	1,9	?
Volume atomique	22	22	25	45	55	82	?

Le tableau III représente les variations des densités et des volumes des éléments rangés dans l'ordre périodique. Ces variations, ainsi que l'a montré Mendéléeff, sont une fonction périodique des poids atomiques; elles sont moins grandes pour les volumes atomiques que pour les densités.

M. Lothar Meyer a cherché à exprimer, par une courbe continue, ces variations des poids atomiques. Pour la construire, il a porté sur la ligne des abscisses, à partir du zéro, des longueurs proportionnelles aux poids atomiques de chaque élément; à chaque point ainsi déterminé s'élève une ordonnée correspondante représentant le volume atomique de l'élément.

La courbe atteint un premier maximum au lithium; elle présente un premier minimum au bore; puis elle se relève pour atteindre un nouveau maxi-

TABLEAU III. — DENSITÉS ET VOLUMES ATOMIQUES DES ÉLÉMENTS.

	Li	Gl	Bo	C	Az	O	Fl			
Densités	0,59	2,1	2,68	3,3	»	»	»			
Volumes atomiques	11,9	4,4	4,1	3,6	»	»	»			
	Na	Mg	Al	Si	Ph	S	Cl			
Densités	0,97	1,74	2,49	2,56	2,3	2,04	1,38			
Volumes atomiques	23,7	13,8	10,7	11,2	13,5	15,7	25,7			
	K	Ca	?	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
Densités	0,86	1,57	»	»	5,5	6,8	8,0	7,8	8,5	8,8
Volumes atomiques	45,4	25,4	»	»	9,3	7,7	6,9	7,2	6,9	6,7
	Cu	Zn	Ga	?	As	Se	Br			
Densités	8,8	7,15	5,96	»	5,67	4,6	2,97			
Volumes atomiques	7,2	9,1	1,47	»	13,2	16,9	26,9			
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	?	Ru	Rh	Pd
Densités	1,52	2,50	»	4,15	6,27	8,6	»	11,3	12,1	11,5
Volumes atomiques	56,1	34,9	»	21,7	15,0	11,1	»	9,2	8,6	9,2
	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I			
Densités	10,5	8,65	7,42	7,29	6,7	6,25	4,95			
Volumes atomiques	10,3	12,9	15,3	16,1	18,2	20,5	25,6			
	Cs	Ba	Ce	La	?	Di				
Densités	»	3,75	»	»	»	»				
Volumes atomiques	»	36,5	»	»	»	»				
	?	?	Er	?	Ta	W	?	Os	Ir	Pt
Densités	»	»	»	»	10,8	19,13	»	21,4	21,15	21,15
Volumes atomiques	»	»	»	»	16,9	9,6	»	9,3	9,3	9,3
	Au	Hg	Tl	Pb	Bi					
Densités	19,3	13,59	11,86	11,83	9,82					
Volumes atomiques	10,2	14,7	17,1	18,1	21,1					
	?	?	?	Th		U				
Densités	»	»	»	7,7		18,3				
Volumes atomiques	»	»	»	30,4		13,1				

mum au sodium. Le potassium occupe le troisième sommet et le rubidium le quatrième (Voy. la planche I).

D'une façon générale, ce sont les métaux légers qui correspondent aux maxima, tandis que les métaux lourds occupent les minima de la courbe. La raison en est facile à comprendre, puisque les volumes atomiques s'obtiennent en divisant les poids atomiques par les densités.

On remarquera que la courbe présente une lacune entre le didyme et le tantale. Le sommet situé entre ces deux métaux est occupé par un élément hypothétique.

La ductilité et la fusibilité varient périodiquement avec les poids atomiques. Les métaux légers qui occupent les sommets de la courbe sont ductiles; il en est de même pour les métaux lourds des quatrième, cinquième et sixième groupes. A mesure qu'on descend l'une des branches de la courbe, on voit la ductilité décroître et atteindre un minimum, puis s'accroître de nouveau et atteindre un maximum vers le point d'inflexion. La densité et la ductilité varient donc deux fois pour une seule période des poids atomiques.

On constate également des variations périodiques dans la valeur des coefficients de dilatation des métaux, telle qu'elle résulte des recherches de Fizeau, ainsi que dans leurs conductibilités calorifique et électrique. Enfin, la ductilité diffère considérablement pour des éléments à volumes atomiques voisins, suivant qu'ils sont placés sur l'une ou l'autre branche de la courbe.

Signalons, en terminant cette revue, une relation curieuse déconverte par M. Carnelley : « Tous les éléments appartenant aux séries paires sont magnétiques, tandis que les éléments faisant partie des séries impaires sont diamagnétiques. » (Voy. p. 68.)

Lothar Meyer a traité toutes ces questions avec beaucoup de soin dans son travail sur la loi périodique (1). Mais nous ne pouvons le suivre dans les développements qu'il a donnés à ce sujet. D'après ce que nous avons dit au commencement du premier chapitre, ce sont les propriétés chimiques qu'il importe d'approfondir dans une classification des éléments. La plupart des corps simples, n'étant que des modifications isomériques des éléments véritables, leurs propriétés physiques n'ont qu'une importance secondaire pour cet objet. A les suivre trop attentivement on s'expose à perdre de vue les caractères essentiels dont l'étude peut seule nous révéler des rapports nouveaux.

§ 4. — REMARQUES SUR LA LOI PÉRIODIQUE.

Les critiques n'ont pas manqué à la conception de Mendéléeff. On lui a reproché d'être trop systématique et de séparer des éléments que leurs propriétés communes tendent à grouper dans une même famille. La place assignée au tellure a soulevé de nombreuses objections que des déterminations plus exactes ont réduites à néant.

Pour nous, le point faible de la nouvelle classification se trouve dans le second

(1) *Die modernen Theorien.*

principe qui lui a servi de base, nous voulons parler de la limite de la capacité de combinaison des éléments.

Adversaire décidé de la doctrine de l'atomicité, dont il a poursuivi les inconséquences avec une logique inexorable, il semble s'en être rapproché en accordant une valeur exagérée à la propriété mal définie qu'il désigne sous le nom de « valeur limite de combinaison ».

Les types RX^1, RX^2, RX^3 représentent, d'après Mendéléeff, la forme de combinaison des éléments des trois premiers groupes. Ces types ne suffisent cependant pas à rendre compte d'un certain nombre de composés de ces éléments. Ainsi, dans le premier groupe, les polysulfures alcalins se rapportent aux types RX,RX^2, RX^3, RX^4, RX^5. Le tri-iodure de potassium se rapporte au type RX^3 et les peroxydes alcalins aux types RX^2 et RX^4.

Dans le deuxième groupe, le peroxyde de baryum BaO^2 se rapporte à un type plus élevé que la forme supérieure RO, assignée aux oxydes de ce groupe, et un certain nombre de sels doubles ne s'accordent pas mieux avec le type RX^2.

La position du bore dans le troisième groupe paraît difficile à concilier avec l'existence d'un certain nombre de composés, tels que l'oxychlorure de bore $BoOCl^3$, le fluoborate de potasse $KBoFl^4$, etc., à moins d'admettre pour ce métalloïde les deux types RX^3,RX^5.

Pour lever ces difficultés, les partisans de la loi périodique ont étendu aux trois premiers groupes les variations régulières que présentent les composés hydrogénés à partir du quatrième groupe. Mendéléeff avait remarqué que, depuis le huitième groupe jusqu'au quatrième, les hydrates contiennent le même nombre d'atomes d'hydrogène que les combinaisons hydrogénées correspondantes. En continuant cette progression régulièrement croissante jusqu'au premier groupe, on obtient les deux séries :

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
RX^7,	RX^6,	RX^5,	RH^4,	RH^3,	RH^2,	RH,	(R^2H).
RX^7O^4,	RX^6O^4,	RX^5O^4,	RH^4O^4,	RH^3O^4,	RH^2O^4,	RHO^4,	(RO^4).

A l'appui de cette sorte d'extrapolation arbitraire, on invoque la gradation harmonique des éléments sériés en périodes, gradation qui ne peut s'accorder avec le passage brusque de la forme RX^7 des éléments du septième groupe au type RX^1 des corps du premier groupe.

Grâce à cette double progression en sens inverse, on réussit à faire disparaître les anomalies que nous venons de signaler et on explique comment le bore, bien qu'appartenant au troisième groupe, peut donner des combinaisons de la forme RX^5.

Mais l'auteur de la loi périodique est moins heureux quand il cherche à faire rentrer les hydrates dans ses types de combinaison. Ces composés ont toujours embarrassé les promoteurs de la théorie de l'atomicité. Pendant longtemps on les a rangés parmi les « combinaisons moléculaires », comme si l'affinité chimique n'intervenait pas dans leur formation. L'étude des phénomènes thermiques, en mettant hors de cause l'existence d'hydrates définis dans les dissolutions, a montré l'inanité de cette conception. C'est alors qu'on a eu recours à l'hypothèse de la tétratomicité de l'oxygène dans l'eau de cristallisation. Men-

déléeff adopte cette manière de voir. Pour lui, l'hydrate de soude $NaOH + 3H^2O$ appartient au type RX^7. Il écrit la formule du borax octaédrique : $B^2(OH)^5(ONa)$ et la rattache ainsi à la forme RX^3. La composition du borax prismatique se rattache de la même façon au type RX^5, et l'hydrate d'alumine AlO^4H^5 reproduit la même forme de combinaison.

Nous n'avons pas besoin d'insister sur le peu de solidité de ces formules. Chose plus grave, il est tout un groupe de composés, les fluosilicates, et les fluotitanates, qui sont en désaccord absolu avec la notion d'atomicité limite. Pour expliquer l'existence de combinaisons telles que $R^2SiFl^6 + 6H^2O$, il faut admettre pour le silicium la forme limite RX^8 au lieu de RX^4.

Les fluotantalates K^2TaFl^7 correspondent au type RX^9. L'acide persulfurique conduit à admettre pour le soufre une forme limite RX^7.

On pourrait allonger encore la liste des composés qui sont en contradiction formelle avec le principe de la forme supérieure des combinaisons des oxydes. Les exemples que nous venons de citer suffisent. Ils montrent que cette propriété n'est pas exactement mesurable, comme on l'avait pensé tout d'abord, et ne peut en conséquence se prêter à des déductions rigoureuses.

Elle doit donc céder le pas aux mesures thermiques qui inaugurent une science nouvelle. « Au point de vue mécanique, dit M. Berthelot, deux données fondamentales caractérisent la diversité en apparence indéfinie des substances chimiques, savoir : la masse des particules élémentaires, c'est-à-dire leur équivalent, et la nature de leurs mouvements. La connaissance de ces deux données doit suffire pour tout expliquer. Voilà ce qui justifie l'importance actuelle, et plus encore l'importance future de la thermo-chimie, science qui mesure les travaux des forces mises en jeu dans les actions moléculaires (1). »

(1) *Mécanique chimique*, t. II, p. 757.

CHAPITRE IV

RELATIONS ENTRE LA MASSE CHIMIQUE DES ÉLÉMENTS ET LA CHALEUR DE FORMATION DE LEURS COMBINAISONS.

M. Berthelot, par une conception hardie et pleine d'originalité, a dépassé le point que Mendéléeff venait d'atteindre. Le chimiste russe avait montré qu'il existe une corrélation entre les poids atomiques des éléments et leurs propriétés chimiques; mais, quel pas décisif si, à ce vague énoncé, on pouvait substituer une relation générale entre les *masses chimiques élémentaires* et les *quantités de chaleurs dégagées* dans l'acte de la combinaison. Si l'on parvenait jamais à formuler « la loi qui exprimerait les travaux accomplis par le rapprochement de deux molécules chimiques hétérogènes, en fonction de leur masse, de leur température et de leur distance, » on réussirait, en effet, à faire de la chimie une science exacte, dont toutes les prévisions pourraient être soumises au calcul. Une découverte pareille prendrait place à côté de celle de la gravitation universelle.

L'état actuel de la science ne permet pas encore de formuler une loi de cet ordre. Cependant M. Berthelot a découvert certaines relations générales entre les chaleurs de formation des combinaisons et la masse chimique des éléments qu'il importe de signaler.

Proportions multiples. — La chaleur dégagée par la combinaison successive de deux éléments, diminue d'ordinaire à mesure que l'un des éléments s'accumule; de sorte que les systèmes formés sont d'autant moins stables qu'ils sont plus complexes. Cette relation ne se vérifie qu'autant que les corps composants et composés affectent le même état physique.

Quand il n'en est pas ainsi, la chaleur due au changement physique vient s'ajouter à celle qui résulte de la relation précédente; ce nouveau dégagement de chaleur est proportionnel au nombre d'équivalents fixés, et caractéristique de l'élément qui entre en combinaison. Ainsi, la formation des amalgames riches à partir des amalgames les plus pauvres en mercure, dégage un nombre de calories qui représente à peu près la chaleur de fusion du mercure. De même, la chaleur de formation des hydrates salins à partir des hydrates simples, représente la chaleur de solidification de l'eau; elle varie à peine pour les sels les plus divers.

Fonctions chimiques. — M. Berthelot a montré que certains composés de la chimie minérale se comportent comme les composés organiques de même

fonction qui « dégagent à peu près la même quantité de chaleur lorsqu'ils éprouvent une même transformation ».

Ainsi, les bases alcalines à l'état dissous, dégagent dans leur union avec les acides énergiques, de $+13^{Cal}$ à $+16^{Cal}$; les protoxydes des métaux oxydables de $+10$ à $+13$. Les chaleurs de formation des composés binaires du fer et du nickel, si rapprochés par leurs équivalents, sont presque identiques. Il en est de même pour le strontium et le calcium, pour le thallium et le plomb, le phosphore et l'arsenic, etc., bien qu'ici les équivalents diffèrent du simple au double.

Mais voici une relation d'un tout autre ordre :

Influence de la masse chimique des éléments. — Les éléments d'une même famille, quand ils s'unissent à un corps simple dans des proportions identiques, dégagent d'ordinaire d'autant moins de chaleur que leur masse chimique est plus considérable. On observe également que la stabilité du composé décroît dans le même ordre.

On a, en effet, les chaleurs de formation suivantes, pour les combinaisons des éléments halogènes avec l'hydrogène :

H + Cl *gaz* dégage..............	$+22^{Cal},0$
H + Br *gaz*.....................	$+13,5$
H + I *gaz*......................	$-0,8$

On trouve pour les composés hydrogénés de la famille du soufre, pris sous forme gazeuse :

$H^2 + O^2$ dégage.................	$+59^{Cal},0$
$H^2 + S^2$ *gaz*.....................	$+7,2$
H^2 + Se *solide*..................	$-5,4$

De même pour les composés correspondants de la famille de l'azote :

Az + H^3, dégage.................	$+12^{Cal},2$
P *solide* + H^3....................	$+11,6$
As *solide* + H^3...................	$-36,7$

Dans tous ces exemples, la stabilité est en raison directe des quantités de chaleur dégagées et en raison inverse des masses chimiques.

Ces mêmes relations subsistent dans toutes les combinaisons des éléments halogènes avec les métalloïdes et les métaux. La chaleur de formation d'un chlorure surpasse celle du bromure correspondant, laquelle est toujours plus considérable que celle de l'iodure. La substitution thermique du chlore au brome gazeux varie de 11,8 à 2,3 ; celle du brome gazeux à l'iode gazeux est plus forte, elle varie de 16,5 à 7,3. On voit donc que l'ordre des chaleurs de formation est inverse de celui des équivalents.

On constate les mêmes différences thermiques entre les oxydes et les sulfures. L'excès de la chaleur de formation d'un oxyde sur le sulfure correspondant

varie de 15 à 25 calories pour les métaux oxydables, et de 2 à 5 et à 10 pour l'argent, le mercure et le cuivre.

Les volumes moléculaires des sels haloïdes vont en décroissant des chlorures aux bromures et aux iodures, et la plus grande quantité de chaleur dégagée correspond à la contraction la plus forte. « Dans le cas des composés du potassium, le rapport des contractions est à peu près celui des différences entre les chaleurs de formation ; en outre ce rapport ne s'écarte guère de celui des différences entre les équivalents. »

	Différence de volume.	Différence de chaleur.	Différence d'équivalents.
KI — KCl..........	17cc,3	26Cal	91,5
KBr — KCl..........	7,3	11	44,5
Rapport............	2,4	2,4	2,04

Ces remarques ne s'appliquent plus aux combinaisons des éléments halogènes, soit entre eux, soit avec l'oxygène.

Certains oxydes ou chlorures métalliques offrent, par contre, des relations du genre de celles que nous avons signalées tout à l'heure. Ainsi, la chaleur de formation de l'oxyde et du chlorure d'aluminium est presque double de celle des composés correspondants du fer, dont l'équivalent a une valeur double. Même différence entre le magnésium et le manganèse. Les métaux à équivalents très élevés sont aussi ceux qui dégagent le moins de chaleur dans leur combinaison avec l'oxygène ou le chlore.

A côté de ces relations simples, il convient de citer de nombreuses exceptions qui empêchent d'en tirer des conclusions générales. C'est ainsi que les chaleurs de formation des oxydes de fer et de manganèse, dont les équivalents sont pourtant si voisins, sont respectivement égales à 34,5 et 47,4. Il en est de même des chaleurs de chloruration des métaux alcalins comparées à leurs équivalents. On a en effet :

	Chaleur de formation du chlorure.	Équivalent du métal.
Potassium..................	105	39
Sodium.....................	97,3	23
Lithium....................	93,5	7

D'après ce qu'on a vu tout à l'heure, on aurait dû s'attendre à un rapport inverse.

Enfin, si, comme l'a fait M. Berthelot, on dresse un tableau des quantités de chaleur dégagées par les différents métaux en s'unissant à l'oxygène, au chlore, au brome et à l'iode, on voit les relations entre les oxydes, chlorures, bromures et iodures s'intervertir à plusieurs reprises.

Quoi qu'il en soit de ces anomalies, on ne peut nier l'influence de la masse chimique des éléments sur la chaleur dégagée par leurs combinaisons. M. Ber-

thelot attribue la diminution de la stabilité en raison de la masse, à la perte d'énergie que subit la matière primordiale à mesure qu'elle se condense en éléments plus complexes et par suite plus lourds. On s'expliquerait ainsi pourquoi les éléments les plus légers, contenant en réserve une provision considérable d'énergie, peuvent donner lieu à des combinaisons plus stables que les corps simples à équivalents élevés.

L'étude thermique des composés isomères et homologues de la chimie organique aide à comprendre quelques-unes des anomalies que nous venons de signaler. M. Berthelot est arrivé, en effet, à cette conclusion que « les corps isomères sont formés depuis leurs éléments avec des dégagements de chaleur presque identiques; leur métamorphose réciproque dégage aussi très peu de chaleur; et les mêmes rapprochements subsistent dans la formation de leurs dérivés isomériques » (1). Il en est de même des corps homologues et des polymères de même fonction.

D'autre part, lorsqu'un composé organique se transforme en un isomère de fonction différente, il y a d'ordinaire un dégagement de chaleur considérable. Le changement de l'éther acétique en acide butyrique dégagerait + 34 calories; la transformation des éthers nitriques en dérivés nitrés isomères dégagerait 30 calories.

Le rapprochement de ces deux faits d'ordre distinct, permet de concilier l'opposition apparente que nous avons constatée dans les chaleurs de formation d'un certain nombre de composés.

Les corps simples à équivalents voisins, tels que le nickel et le cobalt, qui forment des combinaisons parallèles en dégageant une quantité de chaleur à peu près identique, seraient assimilables aux corps isomères de même fonction.

Les éléments qui, comparés deux à deux, possèdent des équivalents multiples et dégagent les mêmes quantités de chaleur en s'unissant aux haloïdes, sont analogues aux corps homologues ou polymères d'une même fonction. Tels le calcium et le strontium, le platine et le palladium, etc.

Enfin, les éléments qui, bien que voisins par la valeur numérique de leurs équivalents, engendrent des composés de même type en dégageant des quantités de chaleur très inégales (soufre, manganèse, chlore), peuvent être comparés aux composés isomériques de fonctions différentes.

On voit combien cette vue profonde de M. Berthelot apporte une lumière nouvelle sur les relations entre la grandeur des travaux accomplis dans l'acte de la combinaison et la masse chimique des éléments. La chaleur de combinaison apparaît ainsi comme « une fonction complexe de plusieurs variables, parmi lesquelles le poids des masses élémentaires, leur nombre relatif, enfin la fonction du composé résultant jouent un rôle essentiel : ce sont là trois données d'un caractère général qui peuvent être définies dès à présent et qui pourront être plus tard introduites dans les calculs, indépendamment de la nature individuelle des éléments ».

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. XXVIII, p. 539.

CONCLUSION

Les considérations qui précèdent, semblent donner un nouvel appui à l'opinion soutenue par M. Dumas sur la nature composée des éléments. Bien que l'hypothèse de Prout, telle qu'elle a été formulée par son auteur, soit inacceptable, il ne s'ensuit pas nécessairement que les corps simples représentent un état irréductible de la matière. On pourrait, d'après l'heureuse expression de M. Berthelot, assimiler les divers éléments « à des valeurs multiples d'une même fonction et à des états de condensations divers de la matière éthérée ». Si nous réussissions jamais à décomposer un corps simple, « il se transformerait en un ou plusieurs corps identiques ou analogues à nos éléments ; mais les équivalents des nouveaux éléments pourraient n'offrir aucune relation simple avec l'équivalent de l'élément qui les aurait produits par sa métamorphose ; le poids absolu demeurerait seul invariable dans la suite des transformations (1) ».

Les récentes expériences de MM. Berthelot et Vieille sur la chaleur spécifique des éléments gazeux à haute température donnent un nouvel appui à cette conception ; elles tendent, en effet, à démontrer que, sous l'action de la chaleur, ces gaz éprouvent une désagrégation profonde, indice probable d'un état voisin de celui où ils se résoudraient en particules plus simples. D'après les déterminations de ces savants, la chaleur spécifique moyenne, à volume constant, de l'azote, de l'hydrogène et de l'oxygène croîtrait, depuis 4,8 à zéro, jusqu'à 9,6 vers 4500 degrés ; quant à la chaleur spécifique élémentaire, elle atteindrait 14,1 à cette dernière température, et serait, par suite, triplée.

On sait que d'après la théorie de Clausius, la différence constante entre les deux chaleurs spécifiques des gaz élémentaires ($6,8 - 4,8 = 2$), représente le travail extérieur de la dilatation. Mais les résultats des expériences qu'on vient de rapporter, ne permettent plus de considérer cet accroissement de la force vive de translation des molécules gazeuses comme une fraction invariable de leur énergie totale ; à la température ordinaire, cette fraction serait égale à $\frac{2,0}{4,8}$ ou aux 2/5 de l'accroissement de l'énergie totale, tandis que, vers 4500 degrés, elle n'en représenterait plus que $\frac{2}{14,1}$ ou le septième. M. Berthelot en conclut que : « La fraction d'énergie employée en dilatation serait donc réduite au tiers de sa valeur initiale, par suite de l'accroissement des forces vives de rotation et de vibration, et sans doute aussi à cause de la dislocation de chacune des molécules existant vers zéro, en particules plus simples vers 4500 degrés. » Bien qu'on doive se garder de toute affirmation prématurée en pareille matière, ne semble-t-il pas légitime d'admettre la possibilité de dépasser cet état de désagrégation des groupements moléculaires, et d'atteindre jusqu'à la résolution des masses élémentaires elles-mêmes en agrégats moins

(1) *Mécanique chimique*, t. I, p. 455.

condensés de l'éther primordial, si nos ressources actuelles permettaient de leur communiquer un accroissement suffisant d'énergie ?

Dans ces derniers temps, de nouvelles investigations ont ravivé cette idée si obstinément caressée par les philosophes. M. Lockyer, en comparant les raies d'un même élément dans les spectres du soleil et de certaines étoiles très chaudes, est arrivé à conclure qu'à des températures extrêmement élevées, les corps simples se dissocient en éléments nouveaux. De son côté, M. William Thomson admet que l'univers est rempli d'un fluide parfait dans lequel se meuvent des atomes-tourbillons, formés par des portions de ce fluide soumises au mouvement tourbillonnant dont les propriétés ont été décrites par Helmholtz. A chaque élément distinct correspondraient des tourbillons de masse différente, animés de mouvements divers.

Nous ne pouvons nous étendre ici sur ces théories séduisantes; elles ne sont encore qu'à l'état d'hypothèses. Il nous suffit d'avoir montré que le courant actuel de la science emporte irrésistiblement les plus grands esprits vers la conception d'un état de la matière différent de celui que nous connaissons.

Il n'est pas impossible que, dans l'avenir, la découverte de forces nouvelles permette aux savants de réaliser la décomposition des éléments et de formuler, par une loi mathématique, les relations entrevues entre les poids des masses élémentaires et leurs propriétés. Mais tout porte à croire que ce jour est encore bien éloigné. Nous conclurons en rappelant la phrase par laquelle M. Dumas termine son mémoire sur les équivalents des corps simples :

« Il s'agit donc d'un de ces problèmes que la pensée humaine a besoin de méditer pendant des siècles, où plusieurs générations peuvent user leurs forces, et où l'analyse d'un Newton ne devient possible que lorsqu'elle a été préparée par les systèmes de plus d'un Copernic et par l'empirisme de plus d'un Képler. »

BIBLIOGRAPHIE

AMPÈRE. — Essai d'une classification naturelle pour les corps simples. *Ann. de chim. et de phys.* [2], I, 295, 373, et II, 5, 105.

BERTHELOT. — Essai de mécanique chimique.

— Leçons sur l'isomérie.

— Sur quelques relations entre la masse chimique des éléments et la chaleur de formation de leurs combinaisons. *Ann. de chim. et de phys.* [5], XXI, 386.

— Sur l'échelle des températures et sur les poids moléculaires. *Bull. Soc. chim.*, XLI, 570.

BERTHELOT et VIEILLE. — Sur la chaleur spécifique des éléments gazeux à de très hautes températures. *Bull. Soc. chim.*, XLI, 561.

BERZELIUS. — Traité de chimie.

BOUTLEROW. — Notice sur les poids atomiques. *Bull. Soc. chim.*, XXXIX, 263.

B. BRAUNER. — Sur le poids atomique du tellure. *Deutsch. chem. Gesell.*, XVI, 3035.

B. DE CHANCOURTOIS. — Sur un classement naturel des corps simples ou radicaux, appelée *vis tellurique*. *Comptes rendus*, LXIV, 757, 848, 967; LXV, 600, et LXVI, 253, 479.

DESPRETZ. — Traité de chimie (1830). *Comptes rendus*, LXIV, 757, 840, 967 ; LXV, 600, et LXVI, 253, 479.

J.-B. DUMAS. — Mémoire sur les équivalents des corps simples. *Ann. de chim. et de phys.* [3], LV, 129.

— Sur la présence de l'oxygène dans l'argent métallique. *Comptes rendus*, LXXXVI, 65.

LECOQ DE BOISBAUDRAN. — Sur un nouveau métal, le gallium. *Ann. de chim. et de phys.* [5], X, 100.

MARIGNAC. — Remarques sur un mémoire de M. Stas. *Ann. de chim. et de phys.* [4], IX, 243.

MENDÉLÉEFF. — La loi périodique des éléments chimiques. *Ann. der Chem. und Pharm.* Supplemend, Band VIII (1872).

— Traduction française de Ch. Baye.

— *Moniteur scientifique* (1879), 691.

L. MEYER. — Die modernen theorien.

SCHUTZENBERGER. — Variabilité des poids atomiques. *Bull. Soc. chim.*, XXXIX, 258.

STAS. — Nouvelles recherches sur les lois des proportions chimiques, sur les poids atomiques et leurs rapports mutuels. *Ann. de chim. et de phys.* [4], IX, 215.

THÉNARD. — Traité de chimie (1812).

WEBER. — Sur la chaleur spécifique du carbone, du bore et du silicium. *Ann. de chim. et de phys.* [5], VII, 132.

WURTZ. — Leçons de philosophie chimique (1864).

— Atomes. Atomicité.

DEUXIÈME PARTIE

MÉTAUX ET ALLIAGES, OXYDES, SULFURES, CHLORURES, ETC.

CHAPITRE PREMIER

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES MÉTAUX

§ 1. — DÉFINITION. ISOMÉRIE.

Caractères distinctifs des métalloïdes et des métaux.

Il n'y a pas de ligne de démarcation nettement tranchée entre les métalloïdes et les métaux. De l'aveu de Berzelius, à qui est due cette classification des éléments en deux grandes séries, un certain nombre de corps simples, qui figurent au rang des métaux, devraient être groupés avec les métalloïdes. Les propriétés caractéristiques des métaux sont, d'après le chimiste suédois : « un éclat particulier, appelé l'état métallique, accompagné de l'opacité et de la propriété de conduire l'électricité et la chaleur ». Il y joint la malléabilité, la ductilité, et la conductibilité électrique ou calorifique; il remarque enfin que les métaux sont presque tous électro-positifs, et que le petit nombre de ceux qui sont électro-négatifs se rapprochent beaucoup des métalloïdes.

Au point de vue des propriétés chimiques, la distinction entre les deux groupes n'est guère plus satisfaisante. Les métalloïdes se transforment d'ordinaire en acides quand on les soumet à l'oxydation, tandis que les oxydes métalliques sont généralement basiques. Mais cette règle n'est applicable qu'aux métaux fortement électro-négatifs; les oxydes supérieurs des métaux qui occupent un rang intermédiaire dans la série électro-chimique, possèdent des propriétés acides très marquées.

Dans le tableau des éléments rangés d'après la loi périodique, la distinction est aussi peu précise. Mendéléeff fait seulement observer que les métaux occupent d'ordinaire le commencement des séries.

Le seul caractère décisif qu'on puisse invoquer pour maintenir l'ancienne division des métalloïdes et des métaux, c'est l'existence des familles naturelles découverte par M. Dumas. Depuis ce mémorable travail, on ne peut méconnaître le faisceau unique formé par le groupement des quatre grandes familles de mé-

talloïdes. Tous les éléments qui ne sont pas compris dans cette série, doivent être considérés à part sous le nom de *métaux*. Jusqu'ici, on n'a pu les classer d'une façon satisfaisante, mais on peut prévoir qu'un certain nombre pourront entrer un jour dans les cadres tracés par M. Dumas, et que les autres formeront un ensemble de groupes parallèles. C'est ce qui ressort déjà de la classification des éléments en groupes, d'après la loi périodique. On voit de suite, à l'inspection du tableau, que les éléments de chacune des familles de M. Dumas occupent la tête des principaux groupes. Il est probable qu'une étude plus approfondie dévoilera un jour de nouveaux rapports entre les métaux et les métalloïdes qui les précèdent d'après l'ordre de grandeur de leurs masses chimiques. Jusque-là nous adopterons, à titre provisoire, la classification empirique des éléments en métalloïdes et en métaux.

États isomériques.

Les métaux n'offrent pas d'exemple de ces changements d'états, accompagnés de modifications allotropiques, si bien étudiés par MM. Troost et Hautefeuille, et caractérisés par l'existence d'une tension de dissociation propre, différente de la tension maxima de la vapeur du corps en voie de transformation. Mais ils présentent des phénomènes de transformation allotropique, sans changement d'état, analogues aux modifications bien connues du soufre, du phosphore et du sélénium.

L'étain exposé aux grands froids des climats du Nord perd son éclat et devient gris. Dans ce nouvel état, il est cassant, friable, et son volume est considérablement accru ; sa densité n'est plus alors que 5,792 (Schertel) ou 5,952, au lieu de 7,3. Il suffit de chauffer légèrement l'étain, ainsi modifié, pour lui rendre son éclat ; on le voit alors se contracter considérablement et reprendre sa densité normale.

Un cube de nickel qu'on dispose comme électrode négative d'un voltamètre, absorbe 165 fois son volume d'hydrogène, qu'il perd quand on l'abandonne sous l'eau, après l'avoir retiré du circuit. Quand le pain de nickel a servi à cinq ou six expériences de ce genre, il devient grenu, friable, et tombe bientôt en poussière (Raoult).

M. Moissan, en chauffant pendant quatre-vingt-seize heures, à 440 degrés, du sesquioxyde de fer dans un courant d'hydrogène, a obtenu du fer pyrophorique. Quand la réduction s'opère à 600 ou 700 degrés, la poudre grise de fer réduit n'est plus pyrophorique. L'amalgame de manganèse, distillé avec précaution, donne une poudre pyrophorique ; mais, si la température s'élève un peu, le métal perd sa propriété de s'enflammer à l'air. Le chrome, provenant de la distillation de l'amalgame dans un courant d'hydrogène, est pyrophorique si, pendant l'opération, on a pris soin de ne pas dépasser la température de 350 à 355 degrés.

Le protoxyde de nickel réduit par l'oxygène à 230 degrés, donne un métal pyrophorique. Si l'on chauffe plus haut, le nickel obtenu ne brûle plus à l'air : c'est pourquoi la distillation de l'amalgame du nickel ne donne jamais de poudre pyrophorique. Le cobalt se comporte de la même façon.

Les phénomènes d'allotropie sont encore plus marqués pour quelques métaux obtenus par dépôt galvanique.

En soumettant à l'électrolyse une dissolution de 1 partie d'émétique dans 4 parties de chlorure d'antimoine, Gore a obtenu de l'antimoine amorphe dont la densité est comprise entre 5,25 et 5,44, tandis que celle du métal fondu est de 6,702 à 6,86. L'antimoine amorphe détonne par le choc ou par l'action de la chaleur en se transformant en antimoine cristallin; sa chaleur spécifique n'est plus alors que de 0,0543, tandis qu'elle atteignait 0,0631 avant d'avoir subi ce changement isomérique.

Wœhler, en électrolysant une dissolution d'azotate de plomb, a vu se déposer, au pôle négatif, des cristaux de plomb d'une couleur rouge de cuivre. Ces lamelles ne s'oxydent pas à l'air, elles se dissolvent dans l'acide azotique chaud. Quand on les humecte d'eau, elles se couvrent rapidement d'oxyde de plomb hydraté. Au contact d'une dissolution de perchlorure, elles se transforment instantanément en plomb gris. Chauffées dans l'hydrogène pur, elles fondent au-dessus de 200 degrés en un globule de plomb ordinaire. On ne sait pas encore si cette matière rouge doit être considérée comme un hydrure, ou comme une modification allotropique du plomb. Il n'est pas douteux, cependant, qu'une modification de ce genre ne se produise quand on électrolyse une dissolution de potasse dans une auge rectangulaire, dont l'une des parois est formée par une lame de plomb, reliée au pôle positif d'une pile de Bunsen. Tout se passe d'abord régulièrement; l'hydrogène se dégage sur l'électrode négative de platine et l'oxygène se combine au plomb de l'électrode positive en donnant du plombite de potasse. Mais bientôt le plomb se dépose sur la lame de platine à l'état amorphe, en formant une volumineuse éponge. Le métal amorphe, lavé soigneusement et séché dans le vide, s'oxyde très rapidement à froid au contact de l'air; au bout d'une heure, il est entièrement transformé en oxyde jaune cristallin.

M. Schutzenberger, à qui est due la découverte de cette modification allotropique du plomb, a fait connaître une modification correspondante du cuivre. Il l'a obtenue par l'électrolyse d'une dissolution d'acétate cuivrique. Le métal obtenu a pour densité 8,0 à 8,2, alors que la densité moyenne du cuivre électrolytique ordinaire est 6,9. Il s'oxyde très vite à l'air, et instantanément dans l'eau chaude. L'acide azotique l'attaque avec dégagement de protoxyde d'azote presque pur; il est impossible d'attribuer ce phénomène à la présence d'hydrogène occlus ou d'hydrure de cuivre, car le métal ainsi modifié ne dégage pas d'hydrogène quand on le chauffe dans le vide à 100 degrés. Le cuivre allotropique se convertit en cuivre ordinaire dès qu'on l'échauffe; ce phénomène s'accompagne d'un notable dégagement de chaleur. M. Schutzenberger croit pouvoir conclure de ces faits à l'existence d'une modification spéciale du cuivre, dont le cuivre ordinaire serait un polymère.

L'ensemble de ces divers phénomènes conduit à envisager les métaux, dans leur état actuel, comme formés par une série de condensations moléculaires. On peut donc, avec M. Berthelot, les assimiler au carbone engendré dans les réactions pyrogénées.

Nous avons dit, dans la première partie de ce travail, que c'est à cette cause

qu'il faut attribuer l'irrégularité de leurs propriétés physiques. On a vu néanmoins que Mendéléeff et Lothar Meyer ont montré qu'un certain nombre de ces propriétés, telles que la fusibilité, la densité, la ductilité, etc., sont fonction de leur poids et de leur volume atomique. Nous n'y reviendrons pas, préférant donner le pas aux mesures thermiques, pour les raisons que nous avons exposées.

§ 2. — PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES MÉTAUX.

Cristallisation.

On rencontre souvent dans la nature les métaux à l'état cristallisé; ceux qui affectent le plus fréquemment cette forme sont l'or, l'argent et le cuivre.

La plupart cristallisent dans le système cubique; de ce nombre sont l'or, l'argent, le platine, le palladium, le plomb, le mercure, le cuivre et le fer.

D'autres, tels que l'étain, le potassium et le gallium, se rapportent au type quadratique. Enfin, une troisième classe appartient au système rhomboédrique; elle comprend l'antimoine, le tellure, le zinc et le magnésium.

On obtient ces métaux à l'état cristallisé, dans les laboratoires, par un grand nombre de procédés :

1° En laissant refroidir lentement le métal fondu et décantant la portion restée liquide, dès que la surface commence à se recouvrir d'une pellicule solide. On peut obtenir ainsi de magnifiques cristallisations de bismuth et d'antimoine.

2° Par sublimation : C'est le procédé qu'on emploie pour obtenir le zinc et le cadmium cristallisés. En chauffant au rouge blanc le magnésium dans une cornue de porcelaine où l'on avait fait le vide, M. Dumas a réussi à volatiliser partiellement le métal, qui est venu se condenser en stalactites cristallisées sur le col de la cornue.

3° On peut réaliser la cristallisation de certains métaux par l'action d'un courant électrique faible sur leur dissolution saline; l'étain, le plomb, l'argent cristallisent très bien de cette façon : tout le monde connaît les arborescences désignées sous le nom d'*arbre de Saturne*, qu'on obtient en suspendant une lame de zinc garnie de fil de laiton dans une dissolution étendue d'acétate de plomb.

4° Citons encore l'action lente de divers réducteurs sur les sels métalliques; tels sont le phosphore, l'acide phosphoreux, l'acide sulfureux. Certains formiates, chauffés longtemps en tubes scellés à 175 degrés en présence de l'eau, se transforment en métal à l'état cristallisé (Riban). Clément a constaté un phénomène remarquable de réduction d'une solution de sulfate de cuivre abandonnée dans une cuve de bois; au bout de quelque temps les joints des douves s'étaient recouverts de mamelons de cuivre métallique cristallisé, possédant la malléabilité et la densité du métal fondu.

Couleur.

Les métaux offrent généralement une couleur grise ou d'un blanc grisâtre. L'argent et l'étain sont d'un blanc pur, l'or est jaune, le cuivre rouge.

Bénédict Prévost a montré que la coloration véritable des métaux n'est pas celle que nous avons coutume de leur attribuer. Quand un rayon de lumière blanche tombe à la surface d'un métal poli, une partie est réfléchie sans subir de décomposition. Le reste est décomposé en rayons absorbés et en rayons qui divergent dans toutes les directions et constituent la couleur propre du métal. Ce qui prouve qu'il en est ainsi, c'est que les rayons réfléchis sous une incidence rasante ne sont plus colorés ; ils ne contiennent que de la lumière blanche. Mais, si l'objet est très rapproché de la surface réfléchissante, il recevra la lumière colorée diffusée par la plaque, et son image, vue par réflexion sur cette lame, paraîtra teintée de la lumière propre de la surface métallique. C'est ainsi qu'un morceau d'or qu'on regarde par réflexion dans un miroir de même métal, paraît d'une teinte beaucoup plus foncée.

Une plaque de métal poli réfléchit donc de la lumière blanche et rayonne de la lumière colorée. Une seconde plaque, disposée de façon à recevoir ces deux sortes de rayons, réfléchira la lumière colorée et décomposera partiellement la lumière blanche en rayonnant une nouvelle quantité de lumière colorée ; celle-ci s'ajoutera à la première pour en accroître l'intensité. L'image de la première plaque donnée par la seconde paraîtra donc plus foncée. Cette image, se réfléchissant à son tour sur la première plaque, en donnera une seconde plus teintée qui, à son tour, donnera par réflexion une troisième image plus colorée encore, et ainsi de suite.

On peut obtenir ainsi, après dix ou douze réflexions successives sur deux plaques d'or polies, une image d'un rouge orangé très foncé. Le cuivre donne une image du dixième ordre d'un rouge écarlate, ne renfermant plus que 0,02 de lumière blanche. Après dix réflexions successives, le bronze paraît d'un rouge intense, et le laiton d'une couleur orangée.

L'argent sur argent donne une teinte jaunâtre de bronze contenant 0,9 de blanc. Le zinc est bleu indigo après dix réflexions, et l'acier présente une teinte violette.

C'est à la modification de la couleur des métaux, après une série de réflexions de la lumière incidente, qu'il faut attribuer la teinte foncée de l'intérieur des vases de métal poli.

La lumière qui traverse les métaux réduits à une assez faible épaisseur pour devenir transparents, est évidemment complémentaire de celle qu'ils émettent par réflexion. Aussi les feuilles d'or laissent-elles passer la lumière verte, complémentaire de la couleur rouge que présente la lumière, après dix réflexions successives sur une lame de ce métal.

Dureté.

Le tableau suivant donne une idée suffisante de la dureté des différents métaux :

Chrome..........	Il raye et coupe le verre.
Fer............ Nickel........... Cobalt........... Antimoine........ Zinc...........	Sont rayés par le verre. Ils rayent le spath d'Islande ou le carbonate de chaux.
Palladium........ Platine.......... Cuivre........... Or.............. Argent........... Bismuth.......... Cadmium......... Étain............	Sont rayés par le carbonate de chaux.
Plomb...........	Il est rayé par l'ongle.
Potassium........ Sodium..........	Peuvent être pétris entre les doigts.
Mercure.........	Liquide à la température ordinaire.

Élasticité.

Wertheim a étudié, dans une série de mémoires, l'élasticité des métaux et des alliages. Ne pouvant reproduire ici les tableaux où il a consigné les résultats de ses expériences, on se contentera de rappeler les conclusions les plus importantes de ce grand travail.

1° « Le coefficient d'élasticité n'est pas constant pour un même métal; toutes les circonstances qui augmentent la densité le font grandir et réciproquement.

2° » Les vibrations longitudinales et transversales conduisent sensiblement au même coefficient d'élasticité.

3° » Les vibrations conduisent à des coefficients d'élasticité plus grands que ceux qu'on obtient par l'allongement.

4° » Il en résulte que le son dans les solides est dû aux ondes avec condensation et qu'on peut déduire de la formule de Duhamel le rapport des deux chaleurs spécifiques.

5° Le coefficient d'élasticité diminue régulièrement depuis 15 jusqu'à 200 degrés, suivant une progression plus rapide que celle qu'on déduirait de la dilatation. Les courbes qui représentent l'élasticité du fer et de l'acier, ont un point d'inflexion entre 100 et 200 degrés.

6° Tant que les charges ne sont pas voisines de celles qui amèneraient la

rupture, les densités, et par suite, les coefficients d'élasticité des métaux varient très peu.

7° Il n'y a pas de véritable limite d'élasticité. L'allongement permanent varie selon la durée de la traction et la lenteur avec laquelle on augmente progressivement les charges.

8° Le recuit diminue considérablement la résistance à la rupture.

9° Les résultats de l'expérience sont généralement d'accord avec les conséquences de la formule de Poisson.

Malléabilité.

Quand on étudie la malléabilité des métaux, on doit distinguer leur aptitude à se réduire en feuilles sous le laminoir, de la facilité avec laquelle ils se laissent aplatir sous le marteau. Le tableau suivant représente l'ordre de la malléabilité des métaux ; on les a divisés en deux classes correspondant : la 1re à la façon dont ils se comportent sous le laminoir, la 2e à l'ordre suivant lequel ils s'aplatissent sous l'action du marteau :

I.	II.
Or.	Plomb.
Argent.	Étain.
Aluminium.	Or.
Cuivre.	Zinc.
Étain.	Argent.
Plomb.	Aluminium.
Zinc.	Cuivre.
Platine.	Fer.
Fer.	
Cobalt.	
Nickel.	
Palladium.	

Le bismuth, l'antimoine, le chome, le manganèse, etc., sont cassants et peuvent se réduire en poudre par le choc du marteau.

Ductilité.

On désigne sous ce nom la facilité plus ou moins grande avec laquelle les métaux se laissent étirer en fils. Les métaux les plus remarquables par leur ductilitê sont l'or, l'argent et le platine.

Voici l'ordre dans lequel on peut ranger les métaux usuels :

Or.	Cuivre.
Argent.	Palladium.
Platine.	Zinc.
Aluminium.	Étain.
Fer.	Plomb.
Nickel.	

On remarquera que l'ordre de la ductilité ne correspond pas à celui de la malléabilité. Il paraît surprenant que le plomb, si facile à travailler au marteau, soit classé au rang des métaux les moins ductiles; cette contradiction apparente s'explique par suite de son peu de *ténacité*, qui ne lui permet pas de résister à la traction qu'il subit au moment du passage à la filière.

Tous les métaux, après une série de passages sous le laminoir ou d'étirages par les trous successifs de la filière, deviennent cassants et rebelles à l'action mécanique qu'on leur fait subir; on dit alors qu'ils sont *écrouis*. On leur rend leur ténacité et leur ductilité première par le *recuit*.

Même pour les métaux qui occupent le premier rang pour la ténacité et la ductilité, il y a une limite à la ténuité des fils qu'on obtient par l'étirage à la filière. Cette limite est atteinte, dès que la section du fil a été réduite jusqu'au point de rendre sa résistance à la rupture inférieure à la traction qu'il subit sur le banc à tirer.

Wollaston a réussi à obtenir des fils d'une finesse extrême par un procédé très ingénieux : Dans un cylindre d'argent on perce une ouverture égale au 1/10 de son diamètre, et on y introduit un fil d'or qui le remplit exactement. Par une série de passages à la filière, on obtient un fil d'argent dont l'âme est formée d'un fil d'or d'un diamètre dix fois moindre. Il suffit de plonger le fil dans l'acide nitrique pour le débarrasser de son enveloppe d'argent; il est alors d'une ténuité telle qu'il en faudrait 3000 mètres pour atteindre le poids d'un gramme. L'opération est encore plus facile avec le platine, dont l'infusibilité permet de couler l'argent autour d'un fil tendu dans l'axe d'un moule cylindrique. Par cette méthode, Wollaston a obtenu des fils de 1/200 de millimètre, invisibles à l'œil nu, et qu'on utilise pour la construction des réticules des lunettes astronomiques (1).

Ténacité.

La ténacité respective des divers métaux s'exprime par le nombre de kilogrammes nécessaires pour amener la rupture d'un fil de 1 millimètre carré de section. On a (2) :

Métaux.	Charge produisant la rupture par millimètre de section.
—	—
Cobalt	108
Nickel	80
Fer	62,3
Cuivre	34,4
Platine	31,2
Argent	21,1
Or	16,5
Zinc	12,4
Étain	3,9
Plomb	2,4

(1) *Ann. de chim. et de phys.* (2), t. IV, p. 201.
(2) Debray, *Cours de chimie*, t. II, p. 7.

Le tableau suivant, emprunté au *Dictionnaire des arts et manufactures* de Laboulaye, indique le nombre de kilogrammes nécessaires pour amener la rupture d'une barre de 1 centimètre carré de section :

	Kilogrammes.
Fer forgé ou étiré en barres. Fort, petits échantillons	6 000
Fer forgé ou étiré en barres. Faible, gros échantillons	2 500
Fer. Tôle laminée tirée dans le sens du laminage	4 100
— Tôle laminée tirée dans le sens perpendiculaire	3 600
— dit *ruban*, très doux	4 500
— en fil à carder non recuit, de $0^{mm},23$ de diamètre	9 000
— en fil non recuit de $0^{mm},5$ et 1 millimètre	8 000
— en fil non recuit de 1 millimètre et 3 millimètres	6 000
— en fil non recuit plus gros	5 000
— en faisceau de fils (câble)	3 000
Acier, en moyenne	7 500
Fonte grise, en moyenne	1 300
Bronze de canon, en moyenne	2 300
Cuivre laminé tiré dans le sens du laminage	2 100
Cuivre en fil non recuit de 1 à 2 millimètres de diamètre	5 000
Laiton de fil non recuit de plus de 1 millimètre de diamètre	5 000
Platine recuit (diamètre mesuré directement)	3 400
Platine écroui en fil de $0^{mm},127$ de diamètre	11 600
Étain fondu	300
Zinc fondu	600
— laminé	500
Plomb fondu	128
— laminé	135

M. Baudrimont a conclu d'une série d'expériences sur la ténacité des métaux malléables, aux températures de zéro, 100 et 200 degrés :

1° Que la ténacité des métaux varie avec la température ;

2° Qu'elle décroît généralement, mais non sans exception, quand la température s'élève ;

3° Que, pour l'argent, elle diminue plus rapidement que la température ;

4° Que, pour le cuivre, l'or, le platine et le palladium, elle décroît moins vite que la température ;

5° Que le fer présente à 100 degrés une ténacité plus faible, et à 200 degrés une ténacité plus grande qu'à zéro.

Densité.

La densité des métaux varie entre des limites très écartées ; les métaux alcalins sont plus légers que l'eau, tandis que les métaux précieux ont une densité considérable, s'élevant pour l'or à 19,3 et pour le platine à 21,5.

La plupart d'entre eux, sous l'action du laminage ou du martelage, éprouvent un accroissement notable de densité ; ainsi l'or fondu, qui a pour densité 19,25, peut acquérir par le martelage une densité de 19,36 ; le platine se comporte de la même façon. Le cuivre présente des différences considérables de densi

suivant la provenance des échantillons. D'après Marchand et Scheerer, son poids spécifique peut varier de 7,720 à 8,921. Coulé à très haute température, il peut, d'après M. Riche, atteindre une densité de 8,939; ce phénomène est dû à la porosité du cuivre, résultant de la réduction par le charbon de la petite quantité d'oxyde que retient toujours le métal fondu. Cette perméabilité peut être mise en évidence en immergeant le métal recuit dans de l'eau ou de la benzine; dans ces conditions, le cuivre absorbe une quantité de liquide suffisante pour qu'on puisse constater une augmentation de poids sensible. Le métal reprend son poids primitif quand on l'expose à l'air; le laminage suffit d'ailleurs à faire disparaître cette porosité (Riche).

Le tableau suivant fera connaître la densité des métaux usuels :

Platine	fortement écroui	21,50
	fondu	21,15
Or	écroui	19,36
	fondu	19,25
Mercure	solide à — 42°	14,40
	liquide à 0°	13,59
Palladium		11,80
Plomb		11,35
Argent		10,40
Cuivre fondu		8,78
Cadmium		8,65
Fer		7,78
Étain		7,29
Zinc fondu		6,86
Aluminium		2,56
Sodium		0,97
Potassium		0,86
Lithium		0,59

Fusibilité.

Tous les métaux sont fusibles, à l'exception de l'osmium, qui se volatilise sans fondre à la façon de l'arsenic. Le mercure est liquide à la température ordinaire; le gallium fond à la chaleur de la main : ce dernier métal placé dans un tube scellé à la lampe peut conserver l'état liquide pendant les froids de l'hiver; cette surfusion ne cesse qu'au contact d'une trace de gallium solide.

Métaux.	Température de fusion.
	degrés.
Mercure	— 39
Gallium	+ 30,15
Potassium	55
Sodium	90
Étain	228
Bismuth	264
Plomb	335

Métaux.	Température de fusion.
—	—
	degrés.
Cadmium	360
Zinc	410
Antimoine	450
Aluminium ... vers	750
Argent	1000
Cuivre	1100
Or	1250
Fonte	1250
Fer forgé	1500 (?)
Nickel	1600 (?)
Cobalt	1600 (?)
Platine	2000 (?)
Iridium	2500 (?)

Person a supposé que le travail correspondant à la séparation des molécules, pendant le passage de l'état solide à l'état liquide, devait être dans une relation simple avec le travail qui correspond à un écartement limité, c'est-à-dire avec le coefficient d'élasticité.

Partant de cette idée, il a été conduit à comparer les chaleurs latentes de fusion aux coefficients d'élasticité déterminés par Wertheim. Il a reconnu qu'en représentant par q et q' les coefficients d'élasticité de deux métaux et par l et l' leurs chaleurs latentes de fusion, on a, approximativement :

$$\frac{q}{q'} = \frac{l}{l'}.$$

En d'autres termes, « les chaleurs latentes de fusion sont à très peu près proportionnelles aux coefficients d'élasticité ». La proportionnalité n'est pas rigoureuse, parce que les coefficients d'élasticité sont définis par les poids nécessaires pour doubler la longueur d'une tige de 1 millimètre de section. La densité des métaux étant très variable, les poids des diverses tiges de dimensions linéaires égales diffèrent, tandis que les chaleurs latentes sont rapportées à des poids égaux. Enfin, la chaleur latente de fusion représente le travail nécessaire pour détruire la cohésion, travail qui est une fonction du coefficient d'élasticité.

Person établit la formule suivante dans laquelle S et S' représentent les allongements limités de l'unité de longueur des tiges métalliques ; p et p' étant leurs poids spécifiques :

$$\frac{\frac{qS^2}{p}}{\frac{q'S'^2}{p'}} = \frac{l}{l'}.$$

Or, d'après la relation approchée indiquée plus haut, on voit que $\frac{S^2}{p}$ diffère peu de $\frac{S'^2}{p'}$ et, en admettant que $\frac{S^2}{p + 2\sqrt{p}} = \frac{S^2}{p' + 2\sqrt{p'}}$, Person est arrivé à

l'impression suivante, qu'il a vérifiée par de nombreuses déterminations expérimentales :

$$\frac{q}{q'}\left[\frac{1+\frac{2}{\sqrt{p}}}{+\frac{2}{\sqrt{p'}}}\right]=\frac{l'}{l}.$$

D'une manière générale, on peut calculer la chaleur latente de fusion d'un métal ou d'un alliage dont on connaît le coefficient d'élasticité q et la densité δ par la formule :

$$\lambda = 0{,}001669\, q\left(1+\frac{2}{\sqrt{\delta}}\right).$$

Volatilité.

Tous les métaux sont volatils. Il résulte, en effet, des expériences de M. Deville, que l'un des plus réfractaires, le platine, se volatilise d'une manière sensible, quand on le fond dans une coupelle de chaux à l'aide du chalumeau oxydrique. Certains métaux, tels que le mercure, le sodium et le zinc, distillent à une température assez basse pour qu'on ait pu mesurer assez exactement leur température d'ébullition :

	Degrés.
Le mercure bout à.............	360
Le cadmium à.................	860
Le zinc et le magnésium, vers...	1040
Le potassium et le sodium,	au rouge.

D'autres métaux entrent en ébullition à une température très élevée, mais ils sont déjà volatils au rouge vif ; aussi subissent-ils une perte notable quand on les soumet au traitement métallurgique (étain, plomb, argent).

M. Demarçay, en chauffant divers métaux dans un tube de cristal où il faisait le vide, a observé la formation d'une couche métallique sur un petit tube refroidi, maintenu à une distance du $0^m,02$ du corps soumis à l'expérience. Il a constaté ainsi que la volatilité existe déjà pour le cadmium à 160 degrés, le zinc à 184 degrés, l'antimoine et le bismuth à 292 degrés, le plomb et l'étain à 360 degrés. Ces dépôts sont assez considérables pour qu'au bout d'une vingtaine d'heures, le poids du tube intérieur, sur lequel se condense le métal volatilisé, s'accroisse de 5 à 15 milligrammes.

Raies spectrales.

Chauffés à une température élevée, les métaux donnent un spectre continu. Soumis à l'action de l'étincelle, ou de toute autre source de chaleur

capable de les volatiliser, ils donnent un spectre discontinu dans lequel on distingue des raies brillantes, caractéristiques de chaque métal. Kirchoff, Huggins, Angström, ont décrit avec soin les spectres métalliques, et Thalen a déterminé avec une grande précision les longueurs d'onde des raies brillantes des différents métaux.

Les expériences de Mitscherlich et de Diacon ont montré que les diverses combinaisons binaires d'un métal n'ont pas un spectre identique. Si l'on compare entre eux les spectres formés par le chlorure, le bromure, l'iodure et l'oxyde d'un même métal, portés dans la flamme d'une lampe Bunsen, on voit apparaître des raies brillantes dont la position varie pour chacun des sels soumis à l'examen.

Mitscherlich, en comparant les principales lignes des chlorures, bromures et iodures alcalino-terreux, a remarqué que les distances entre ces lignes sont en raison inverse du poids moléculaire du composé haloïde.

D'après M. Lecoq de Boisbaudran, l'accroissement de longueur d'onde des composés correspondants des métaux d'un même groupe, varie en raison directe du poids moléculaire. Si l'on compare entre eux les spectres des sels analogues de deux métaux alcalins ou alcalino-terreux, on voit qu'on peut passer d'un spectre à l'autre, en multipliant les longueurs d'onde des raies de l'un de ces métaux par un coefficient qui croît régulièrement avec la réfrangibilité. Le tableau suivant, dû à M. Lecoq de Boisbaudran, donne un exemple frappant de ce rapport pour les chlorures de calcium et de strontium (1) :

	Spectre du chlorure de calcium avec excès d'acide chlorhydrique en millionièmes de millimètre.		Spectre du chlorure de strontium avec excès d'acide chlorhydrique en millionièmes de millimètre.	
Milieu de deux raies rouges rapprochées	633,2	× 1,063 =	637,0	Milieu d'une bande rouge nébuleuse.
Diff. : 14,1				14,4
Milieu d'une raie orangée	619,1	× 1,065 =	659,6	» »
Diff. : 13,0				13,3
Milieu d'une raie orangée	606,1	× 1,066 =	646,3	» »
Diff. : 12,6				11,3
Milieu d'une raie nébuleuse jaune	593,5	× 1,070 =	635,0	Milieu d'une raie rouge orangé.
Diff. : 11,6				11,9
Milieu d'une raie jaune verdâtre	581,9	× 1,071 =	623,1	Milieu d'une raie orangée.

On découvre des rapports analogues entre les spectres des chlorures de potassium et de rubidium.

(1) *Dictionnaire de chimie* de Wurtz, t. II, p. 235

Magnétisme.

Les recherches de Faraday ont montré que les métaux peuvent se diviser en deux classes par rapport à leurs propriétés magnétiques. Dans la liste suivante on a placé en regard de chaque métal le nombre qui exprime son volume atomique :

MÉTAUX MAGNÉTIQUES.		MÉTAUX DIAMAGNÉTIQUES.	
Nickel............	6,7	Cuivre............	7,2
Cobalt............	6,9	Zinc..............	9,1
Manganèse.........	6,9	Or................	10,2
Fer...............	7,2	Argent............	10,3
Chrome : titane.....	7,7	Mercure......	14,7
Platine : osmium....	9,3	Plomb............	18,1
Sodium............	23,7	Antimoine.........	18,2
Potassium.........	45,4	Bismuth..........	21,1

On avait cru d'abord que les métaux à volume atomique faible sont généralement les plus *magnétiques*, et que ceux dont le volume atomique est considérable sont d'ordinaire *diamagnétiques*. Mais à l'inspection du tableau ci-dessus, on verra un certain nombre de métaux à faible volume atomique figurer au rang des éléments diamagnétiques; au contraire, le sodium et le potassium, dont le volume atomique est très grand, appartiennent à la liste des corps magnétiques.

Récemment, M. Carnelley ayant eu l'idée de comparer entre eux, au point de vue de leurs propriétés magnétiques, les éléments classés d'après la loi périodique, a découvert que *tous les éléments appartenant aux séries paires sont magnétiques, tandis que les éléments faisant partie des séries impaires sont diamagnétiques.*

En comparant les pouvoirs spécifiques déterminés par M. Becquerel pour quelques éléments diamagnétiques,

6e groupe.	5e groupe.	1er groupe.
S = — 1,14	P = — 1,64	H = — 0,001
Se = — 1,65	Sb = — 4,10	Cu = — 1,68
	Bi = — 22,67	Ag = — 2,32
		Au = — 3,47

on voit de suite que, pour les éléments impairs d'un même groupe, l'accroissement du magnétisme spécifique est proportionnel au poids atomique. Dans le huitième groupe, au contraire, le pouvoir magnétique spécifique semble inversement proportionnel à la grandeur de la masse chimique des éléments; ainsi le fer, le nickel et le cobalt sont fortement magnétiques, tandis que le ruthénium, le palladium, le platine, l'osmium et l'iridium n'ont qu'un magnétisme spécifique très faible.

M. Carnelley conclut de l'ensemble de ses observations, que l'étude des propriétés magnétiques des éléments nouveaux ou peu connus pourrait servir à déterminer leur place dans la classification périodique.

Conductibilité électrique.

Voici les résultats trouvés par M. Becquerel, la conductibilité de l'argent recuit étant représentée par 100 :

	Métal écroui.	Métal recuit.
Argent	93,45	100,00
Cuivre	89,08	91,44
Or	64,39	65,46
Cadmium	24,57	»
Zinc	24,16	»
Étain	13,66	»
Palladium	13,98	»
Fer	12,12	12,25
Plomb	8,25	»
Platine	8,04	8,15
Mercure	»	1,80

D'après M. Matthiessen, la conductibilité de l'aluminium (56,06) se rapproche de celle du cuivre.

M. Lenz, en reprenant les expériences de M. Becquerel et les étendant jusqu'à 200 degrés, a trouvé, en représentant par 100 la conductibilité du cuivre à zéro :

Degrés.	Argent.	Cuivre.	Or.	Étain.	Fer.	Plomb.	Platine.
A 0	136,25	100	79,79	30,84	17,74	14,62	14,16
A 100	94,45	73	65,20	20,44	10,87	9,61	10,93
A 200	68,72	54,82	54,49	14,78	7,00	6,76	9,00

M. Matthiessen a étudié la conductibilité des métaux alcalins et alcalino-terreux, réduits en fils et maintenus sous une couche de naphte. Voici les résultats qu'il a obtenus à la température de 16 à 20 degrés :

Sodium.	Magnésium.	Calcium.	Potassium.	Lithium.	Strontium.
37,43	25,47	22,14	20,85	19,00	6,71

La conductibilité du potassium et du sodium décroît à mesure que la température s'élève; à son point de fusion (93°,4,) le sodium présente une diminution brusque.

Conductibilité calorifique.

Le tableau suivant, dû à MM. Wiedemann et Franz, représente la valeur relative de la conductibilité des métaux pour la chaleur :

Argent	1000
Cuivre	736
Or	532
Zinc	193
Étain	145
Fer	119
Plomb	85
Platine	84
Bismuth	18

Dilatabilite.

M. Fizeau a repris, par une méthode perfectionnée, la détermination des coefficients de dilatation des corps simples. Il a découvert une corrélation régulière entre leur forme cristalline et les phénomènes de dilatation.

Les métaux qui cristallisent dans le système cubique, présentent dans toutes les directions une seule et même dilatation, soit qu'on examine un cristal unique ou un lingot plus ou moins cristallin ; la dilatation observée ne varie pas d'un échantillon à l'autre du même métal.

Les métaux qui cristallisent dans les autres systèmes, présentent, en cristaux isolés, des dilatations inégales dans diverses directions. Quand ils sont coulés en lingots, leur dilatation varie avec les échantillons, parce que, dans chaque lingot, ils sont orientés en plus grand nombre dans certains sens, ce qui rend la dilatation inégale dans les diverses directions que l'on considère. Il est rare que la cristallisation soit assez confuse pour qu'on observe une dilatation égale dans tous les sens. On n'atteint sûrement ce résultat qu'en comprimant fortement le métal préalablement réduit en poudre ; les lingots ainsi obtenus se comportent alors comme s'ils provenaient de métaux appartenant au système régulier.

Voici les résultats obtenus par M. Fizeau :

DÉSIGNATION DES MÉTAUX	COEFFICIENT DE DILATATION LINÉAIRE $\alpha_0 = 40^\circ$	VARIATION DU COEFFICIENT POUR 1 DEGRÉ $\frac{\Delta\alpha}{\Delta\theta}$	ALLONGEMENT DE L'UNITÉ DE LONGUEUR CALCULÉE DE 0° A 100° $100\left(\alpha_0 + 10\,\frac{\Delta\alpha}{\Delta\theta}\right)$
Osmium (demi-fondu)	0,00000657	2,18	0,000679
Ruthénium (demi-fondu, poreux)	0,00000963	2,81	0,000991
Palladium (forgé, recuit)	0,000001176	1,32	0,001189
Rhodium (demi-fondu)	0,00000850	0,81	0,000858
Indium (fondu)	0,00000700	0,79	0,000708
Platine (fondu)	0,00000899	0,78	0,000907
Platine-iridium	0,00000884	0,76	0,000892
Or (fondu)	0,00001443	0,83	0,001451
Argent fondu	0,00001921	1,47	0,001936
Cuivre rouge — natif (du lac Supérieur)	0,00001690	1,83	0,001708
Cuivre rouge — des arts	0,00001678	2,05	0,001698
Nickel réduit par l'hydrogène et comprimé	0,00001279	0,71	0,001286
Cobalt réduit par l'hydrogène et comprimé	0,00001236	0,80	0,001244
Fer — doux, employé pour les électro-aimants	0,00001210	1,85	0,001228
Fer — réduit par l'hydrogène et comprimé	0,00001188	2,05	0,001208
Fer météorique (de Caille)	0,00001095	1,75	0,001113
Bismuth cristallisé (rhomboèdre de 87° 40') — suivant l'axe du cristal	0,00001621	2,09	0,001642
Bismuth cristallisé (rhomboèdre de 87° 40') — normalement à l'axe du cristal	0,00001208	3,11	0,001239
Bismuth cristallisé (rhomboèdre de 87° 40') — dilatation moyenne calculée	0,00001346	2,77	0,001374
Antimoine cristallisé (rhomboèdre de 117° 8') — suivant l'axe du cristal	0,00001692	0,94	0,001683
Antimoine cristallisé (rhomboèdre de 117° 8') — normalement à l'axe du cristal	0,00000882	1,34	0,000895
Antimoine cristallisé (rhomboèdre de 117° 8') — dilatation moyenne calculée	0,00001152	0,58	0,001158
Étain de Malacca (poudre comprimée)	0,00002234	3,51	0,002269
Indium (fondu)	0,00004170	42,38	0,004594
Plomb (fondu)	0,00002924	2,39	0,002948
Thallium (fondu)	0,00003021	11,41	0,003135
Zinc distillé	0,00002918	1,27	0,002905
Cadmium distillé (poudre comprimée)	0,00003069	3,26	0,003102
Aluminium (fondu)	0,00002313	2,29	0,002336
Magnésium (fondu)	0,00002694	6,84	0,002762

Chaleurs spécifiques.

Si l'on multiplie les chaleurs spécifiques des métaux par leurs équivalents respectifs, on remarque qu'ils peuvent se diviser en deux groupes. Le premier

comprend ceux dont la chaleur spécifique, multipliée par l'équivalent, est voisine du nombre 6,4; dans le second groupe, sont rangés tous ceux pour lesquels ce même produit est en moyenne 3,2, qui est la moitié du nombre précédent.

Voici ces nombres tels qu'ils résultent des expériences de Regnault et de Kopp :

PREMIER GROUPE

NOMS	ÉQUIVALENTS	CHALEUR SPÉCIFIQUE RAPPORTÉE AU POIDS ÉQUIVALENT	CHALEUR SPÉCIFIQUE POUR L'UNITÉ DE POIDS
Potassium	K = 39,1	6,47	0,1655
Sodium	Na = 23	6,75	0,2934
Lithium	Li = 7	6,59	0,941
Thallium	Th = 204	6,15	0,0334
Argent	Ag = 108	6,16	0,057
Bismuth	Bi = 210	6,47	0,0308
Antimoine	Sb = 122	6,38	0,0523

DEUXIÈME GROUPE

NOMS	ÉQUIVALENTS	CHALEUR SPÉCIFIQUE RAPPORTÉE AU POIDS ÉQUIVALENT	CHALEUR SPÉCIFIQUE POUR L'UNITÉ DE POIDS
Magnésium	Mg = 12	3,00	0,250
Calcium	Ca = 20	3,40	0,170
Aluminium	Al = 13,7	2,93	0,214
Manganèse	Mn = 27,5	3,34	0,122
Fer	Fe = 28	3,18	0,1138
Nickel	Ni = 29,4	3,21	0,1092
Cobalt	Co = 29,4	3,13	0,1067
Zinc	Zn = 32,7	3,11	0,0956
Cadmium	Cd = 56	3,17	0,0567
Indium	In = 56	3,23	0,057
Cuivre	Cu = 31,7	3,02	0,0952
Plomb	Pb = 103,5	3,25	0,0314
Mercure (solide)	Hg = 100	3,19	0,0319 (— 78° à — 40°)
Étain	Sn = 50	3,31	0,0562
Palladium	Pd = 53,3	3,16	0,0593
Or	Au = 98,5	3,19	0,0324
Ruthénium	Ru = 52	3,18	0,061
Platine	Pt = 98,7	3,20	5,0324
Iridium	Ir = 90	3,22	0,0326
Rhodium	Rh = 52,2	3,03	0,058
Molybdène	Mo = 48	3,46	0,0722
Tungstène	W = 92	3,07	0,0354
Zirconium	Zr = 45	3,00	0,0666
Osmium	Os = 99,6	3,10	0,0311
Gallium	Ga = 35	2,77	0,079

On peut ramener ces deux groupes à un seul en doublant l'équivalent des corps simples du second groupe, ainsi que l'a proposé Regnault. En adoptant cette convention, et en donnant la dénomination de *poids atomique* à l'équivalent ainsi doublé, on peut énoncer la loi de Dulong et Petit sous cette forme simplifiée : « Les poids atomiques de tous les éléments ont la même chaleur spécifique. »

On remarquera que cette loi ne se vérifie pour les solides que d'une façon tout à fait approximative; l'écart atteint, dans un grand nombre de cas, un quart de la valeur moyenne. Il n'est pas besoin de rappeler l'anomalie bien connue des chaleurs spécifiques du carbone, du bore et du silicium. La loi de Dulong et Petit, rigoureusement exacte pour les éléments gazeux, est donc en défaut quand on veut l'étendre aux corps solides, et les conséquences qu'on cherche à en tirer pour la détermination des poids atomiques sont incertaines. On ne doit plus alors l'envisager, suivant l'heureuse expression de M. Berthelot, que « comme le résidu et la trace d'une loi véritable ».

La chaleur spécifique des métaux subit un accroissement sensible avec la température, ainsi que l'indique le tableau suivant (1).

(1) *Mécanique chimique*, t. I, p. 468.

CHALEUR SPÉCIFIQUE DES MÉTAUX

NOMS	FORMULES	ÉQUIVALENTS	CHALEUR SPÉCIFIQUE MOYENNE POUR L'UNITÉ DE POIDS ENTRE 0° ET 100°	CHALEUR SPÉCIFIQUE ÉLÉMENTAIRE RAPPORTÉE AU POIDS ÉQUIVALENT	LA MÊME	
					A 0°	A 100°
Fer	Fe	28	0,1098	2,906 + 0,00336t (0° à 300°)	3,058	4,066
				2,97 + 0,00336t + 0,0000052t^2	»	»
Zinc	Zn	32,6	0,0927	2,878 + 0,00287t (0° à 300°)	2,878	3,78
				2,826 + 0,00287t (id.)	2,83	3,69
Cuivre	Cu	31,7	0,0949	2,907 + 0,00203t (id.)	2,91	3,52
				2,885 + 0,00143t (id.)	2,89	3,31
Plomb	Pb	103,5	»	2,96 + 0,00393t (id.)	2,96	4,14
Argent	Ag	108	0,0557	5,616 + 0,00583t (id.)	5,62	7,37
Antimoine	Sb	122	0,0507	5,93 + 0,00512t (id.)	5,93	7,47
Platine	Pt	98,7	0,0323	3,17 + 0,00195t (id.)	3,17	3,76
»	»	»	»	3,13 + 0,00118t (0° à 200°)	3,13	3,49
»	»	»	»	3,13 à 0°	»	»
»	»	»	»	4,54 à 1200°	»	»
Palladium	Pd	53	0,0592	3,08 + 0,00106t (0° à 1300°)	3,08	3,40
Sodium	Ir	99	0,0324	3,22 + 0,0010t (0° à 1045°)	3,22	3,52
Or	Au	98,5	0,0324	3,16 + 0,00052t (0° à 930°)	3,16	3,31

Occlusion.

Les expériences de MM. Sainte-Claire Deville et Troost, exposées dans le 1er volume de l'*Encyclopédie* (1), ont démontré la perméabilité des métaux aux températures élevées. M. Cailletet a réussi à démontrer que cette porosité existe encore à froid. A la suite de ces travaux, Graham découvrit que les métaux ont la propriété de condenser les gaz et de les retenir même dans le vide. C'est à cette propriété qu'il a donné le nom d'*occlusion*.

Graham constata d'abord l'occlusion de l'hydrogène par les métaux à haute température, mais il ne tarda pas à découvrir une nouvelle méthode permettant de réaliser l'absorption du gaz à basse température.

Une feuille de palladium plongée dans l'acide sulfurique étendu, au contact d'une lame de zinc, se charge d'hydrogène, dont elle peut absorber en une heure jusqu'à 173 fois son volume.

En se servant de palladium comme électrode négative d'un voltamètre, avec une pile de 6 éléments Bunsen, on remarque que, tandis que l'oxygène se dégage au pôle positif, il n'y a plus trace de formation de bulles d'hydrogène sur la lame de palladium ; l'effervescence ne commence qu'après que le métal a occlus une quantité de gaz représentant 200vol,4. La même plaque chauffée, puis refroidie dans une atmosphère d'hydrogène, n'en absorbe que 80 volumes.

L'hydrogène ainsi occlus ne paraît plus gazeux ; sa volatilité a complètement disparu, et il ne présente aucune tension appréciable à la température ordinaire. On ne réussit pas mieux à dégager l'hydrogène occlus par l'action du vide ; c'est ainsi qu'en se servant, comme électrode négative, d'un cylindre creux de palladium, dont l'intérieur est mis en communication avec une trompe de Sprengel, on peut s'assurer que l'hydrogène, mis en liberté à l'intérieur de l'électrode et dont le métal absorbe une quantité considérable, ne pénètre pas dans l'intérieur de la cavité.

Pour priver le palladium de l'hydrogène occlus, il suffit de renverser la position de la lame dans le voltamètre, de façon à la transformer en électrode positive. L'oxygène qui se dégage à sa surface, s'unit complètement à l'hydrogène qui s'était fixé sur le métal. Une température de 100 degrés suffit également à faire dégager tout le gaz occlus. Le palladium, à l'état spongieux, peut absorber jusqu'à 655 volumes d'hydrogène, dont il n'abandonne pas une trace dans le vide, à la température ordinaire. Le métal qu'on obtient par l'électrolyse d'une solution contenant 1,6 pour 100 de chlorure, chauffé à 100 degrés dans l'hydrogène et abandonné ensuite à un refroidissement lent dans ce gaz, absorbe 982vol,14 d'hydrogène. Dans cet état, il renferme 0,772 d'équivalent d'hydrogène pour 1 équivalent de palladium. Graham avait cru en pouvoir conclure que le palladium et l'hydrogène forment un alliage à équivalents égaux. On verra plus loin que, d'après MM. Troost et Hautefeuille, la formule de la

(1) Voy. l'*Exposé de quelques propriétés générales des corps*, par M. Ditte (*Encyclopédie chimique*, t. I, p. 701).

combinaison définie de ces deux éléments est Pd^2H. Cette combinaison une fois formée dissout ensuite des quantités variables d'hydrogène (voy. p. 103).

Le platine peut se charger également d'hydrogène, quand on l'emploie comme électrode négatif d'un voltamètre, mais la quantité d'hydrogène fixée est beaucoup moins considérable (2^{vol},19 d'après Graham). Il faut chauffer le platine au rouge pour en chasser l'hydrogène occlus; on peut obtenir le même résultat, à froid, en mettant la lame métallique en communication avec le pôle positif d'une pile voltaïque.

Cette occlusion des gaz a été constatée sur d'autres métaux :

Le cuivre obtenu par réduction de l'oxyde, absorbe au rouge 0^{vol},6 d'hydrogène, et le cuivre en fils 0^{vol},306 (Graham). D'après Lenz, le cuivre déposé par électrolyse, renferme 4^{vol},4 de gaz formé de 3^{vol},40 d'hydrogène, 0,37 d'oxyde de carbone, 0,49 d'acide carbonique et 0,14 de vapeur d'eau. Lucas est le premier qui ait constaté que le cuivre fondu absorbe des gaz, qu'il dégage brusquement au moment de sa solidification; mais il pensa à tort que le gaz ainsi occlus était de l'oxygène. Scheerer et Marchand, en sciant en deux un culot de cuivre fondu, virent que la surface mise à nu est parsemée de petites cavités, dues à la présence des gaz retenus au moment de la solidification; d'après eux, ces vésicules disparaissent quand on fond le métal sous une couche de sel marin, qui forme, à la surface du cuivre en fusion, un vernis imperméable aux gaz du foyer. M. Caron a constaté que le cuivre, fondu dans un courant d'hydrogène, se met à bouillonner au moment de la solidification; il y a projection de gouttelettes de métal et soulèvement de la surface. La cassure du lingot laisse voir un grand nombre de cavités, où l'hydrogène est resté emprisonné par le cuivre solidifié. Mêmes effets avec l'oxyde de carbone. Enfin d'après Hampe, le cuivre fondu aurait la propriété de dissoudre l'acide sulfureux et en retiendrait 0,0537 pour 100 après sa solidification.

Le fer doux, au contact d'un acide dilué, absorbe, d'après Graham, 0,57 de son volume, qu'il perd vers le rouge. M. Cailletet, en décomposant par la pile une solution de chlorure de fer neutre, additionnée de sel ammoniac, a recueilli des mamelons brillants de fer métallique, dégageant, sous l'eau chauffée à 60 degrés, de grandes quantités d'hydrogène. Chauffé dans le vide, ce dépôt métallique abandonne 240 à 250 volumes d'hydrogène, qu'on ne peut plus lui restituer. Le fer hydrogéné s'allume au contact des corps en ignition.

D'après MM Troost et Hautefeuille, le fer fondu et refroidi dans un courant d'hydrogène peut dissoudre 1/6 de son volume de ce gaz, tandis que la fonte en absorbe, dans les mêmes conditions, la moitié de son volume.

Ces savants ont trouvé que le nickel fondu et refroidi dans l'hydrogène, en prend 1/5 de son volume. Le même métal, obtenu par électrolyse, abandonne 40 volumes d'hydrogène quand on le chauffe dans le vide au rouge sombre. Le nickel pyrophorique de Magnus abandonne 100 volumes de gaz. Le cobalt se comporte à peu près de même : fondu et refroidi dans l'hydrogène, il en absorbe 1/10 de son volume; obtenu par dépôt galvanique, il en abandonne 35 volumes, et 100 volumes quand il est à l'état pyrophorique.

C'est un fait bien connu des métallurgistes que le fer, la fonte et l'acier ont

la propriété de dissoudre, à haute température, des gaz qui se dégagent au moment de la coulée. D'après MM. Troost et Hautefeuille, la fonte maintenue en fusion dans une nacelle de charbon, au milieu d'un courant d'hydrogène, puis refroidie sous pression réduite, donne lieu au phénomène du *rochage*. L'effet est beaucoup moins marqué quand on remplace l'hydrogène par l'oxyde de carbone.

MM. Troost et Hautefeuille en chauffant 500 grammes de fonte au bois, dans le vide sec à 800 degrés, en ont extrait $16^{cc},7$ de gaz qui renfermait $0^{cc},6$ d'acide carbonique, $2^{cc},8$ d'oxyde de carbone, $12^{cc},3$ d'hydrogène et $1^{cc},0$ d'azote.

Ce même cylindre de fonte, chauffé à 800 degrés pendant quarante-huit heures, à la pression de $0^{m},770$, dans une atmosphère d'hydrogène, dissout trois fois plus de gaz que quand il est maintenu, pendant le même temps et dans les mêmes conditions, dans une atmosphère d'oxyde de carbone. Voici les résultats comparatifs de ces deux expériences :

	Saturation par l'hydrogène.		Saturation par l'oxyde de carbone.	
	cc.		cc.	
Oxyde de carbone......	1,1 ou	2,36 p. 100	14,7 ou	86,98 p. 100
Hydrogène............	44,0	94,42 —	1,5	8,07 —
Azote.................	1,5	3,22 —	0,7	4,15 —
Volume total........ ..	46,6		16,9	100,00

L'ordre de solubilité est le même que dans la fonte en fusion; mais il semble se produire, au moment de la solidification du métal, un changement brusque de solubilité.

Un cylindre d'acier, maintenu à 800 degrés dans les mêmes conditions successives que la fonte dans les expériences précédentes, dégage un volume de gaz bien moins considérable. Le métal, au sortir de la forge, a donné $2^{cc},20$ de mélange gazeux; après saturation par l'hydrogène, il a fourni $7^{cc},8$; et $3^{cc},2$ après saturation dans un courant d'oxyde de carbone.

Le fer doux abandonne les mêmes proportions relatives d'oxyde de carbone et d'hydrogène que l'acier, mais le volume total de gaz extrait est plus considérable. Voici les résultats des expériences de MM. Troost et Hautefeuille :

	Gaz extrait du fer doux.		Gaz extrait après saturation du métal par l'hydrogène.		Gaz extrait après saturation du métal par l'oxyde de carbone.	
	cc.		cc.		cc.	
Acide carbonique.	2,2 ou	11,89 p. 100	»	»	»	»
Oxyde de carbone.	10,8	58,31 —	0,6 ou	4,31 p. 100	13,7 ou	97,85 p. 100
Hydrogène.......	4,4	23,78 —	10,0	71,94 —	0,2	1,43 —
Azote............	1,1	5,95 —	3,3	13,75 —	0,1	0,72 —
	18,5	100,00	13,9	100,00	14,0	100,00

L'argent en feuilles minces absorbe, quand on le chauffe à l'air, $1^{vol},37$ d'oxygène, $0^{vol},20$ d'azote et $0^{vol},04$ d'acide carbonique. L'argent pulvérulent, obtenu par réduction du chlorure à l'aide de la potasse et du sucre, absorbe $6^{vol},15$ à $7^{vol},47$ d'oxygène; $0^{vol},907$ à $0^{vol},938$ d'hydrogène; $0^{vol},486$ à $0^{vol},545$ d'acide carbonique, et $0^{vol},15$ d'oxyde de carbone.

On avait cru pendant longtemps qu'au moment du *rochage* l'argent perd complètement tout l'oxygène dissous. Les expériences de M. Dumas, citées plus haut (voy. p. 26), ont montré qu'il n'en est rien; fondu à l'air ou en présence d'un mélange de nitre et de borax, l'argent peut absorber des proportions d'oxygène qui peuvent varier de 50 à 200 centimètres cubes par kilogramme. Ce gaz ne se dégage qu'autant qu'on chauffe le métal dans le vide, pendant plusieurs heures, à une température de 500 à 600 degrés (1).

M. Dumas, en soumettant l'aluminium dans le vide au degré de la fusion du cuivre, a trouvé qu'il abandonne un volume gazeux supérieur à son propre volume. 200 grammes d'aluminium ont donné 89 centimètres cubes de gaz, qui renfermait $88^{cc},0$ d'hydrogène et $1^{cc},5$ d'acide carbonique. Le magnésium dégage, dans les mêmes conditions, une fois et demie son volume de gaz : 20 grammes de métal ont fourni 164 centimètres cubes d'un mélange de $12^{cc},3$ d'hydrogène et $4^{cc},1$ d'oxyde de carbone.

§ 3. — PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES MÉTAUX.

Action de l'oxygène.

Au point de vue de la façon dont ils se comportent en présence de l'air ou de l'oxygène, les métaux peuvent se diviser en trois grandes classes. Il convient de ranger dans la première tous les métaux qui s'oxydent au contact de l'air à des températures diverses, et dont les oxydes sont irréductibles par la chaleur seule. Cette catégorie comprend les métaux alcalins et alcalino-terreux : le fer, le nickel, le cobalt, le manganèse, l'étain, l'antimoine, le cuivre, le plomb, etc.; soit, d'une manière générale, les métaux qui font partie des cinq premières sections dans la classification de Thénard modifiée (voy. p. 5 et 6).

L'aluminium et le glucinium doivent être rangés, d'après MM. Sainte-Claire Deville et Debray, dans une classe séparée. Leur inoxydabilité à l'air, même aux plus hautes températures, et l'irréductibilité de leurs oxydes par la chaleur en présence de l'hydrogène ou du charbon, justifient la place que ces savants leur ont assignée.

La troisième classe comprend les métaux précieux ; on peut les subdiviser en deux groupes : les uns oxydables à basse température et réductibles à une température plus élevée (mercure, palladium) ; les autres inaltérables à toute température (argent, platine, or, iridium).

Le potassium et le rubidium sont les seuls métaux qui s'oxydent à la température ordinaire, en présence de l'oxygène sec. Il n'en est pas de même à une température élevée; tout le monde connaît la combustion vive du fer rougi, dans une atmosphère d'oxygène. Quand le métal est volatil, comme le zinc, il brûle avec flamme. La division exerce une grande influence sur la combustion des métaux ; on peut citer, comme exemple, la facilité avec laquelle le cuivre pulvérulent, obtenu par réduction de l'oxyde, brûle quand on le chauffe au rouge

(1) *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, t. LXXXVI, p. 65.

sombre; enfin, le fer pyrophorique, provenant de l'action de l'hydrogène à 350 degrés sur le sesquioxyde ou de la distillation de l'amalgame, prend feu quand on le projette dans l'air, à la température ordinaire.

En présence de l'oxygène humide, un grand nombre de métaux éprouvent une oxydation superficielle. Tels sont les métaux alcalins et alcalino-terreux, auxquels il convient, d'après M. Berthelot, d'ajouter le fer, le zinc, le plomb, le cuivre et même le mercure; la pellicule noirâtre qui ternit la surface de ce dernier métal exposé à l'air, est composée de sous-oxyde. M. Berthelot fait observer que cette oxydabilité est d'accord avec les données thermiques, la formation de tous ces oxydes donnant lieu à un dégagement de chaleur qui varie de $+31^{Cal},9$ (rouille) à $+21^{Cal},0$ (sous-oxyde de mercure). L'argent ne s'oxyde pas à l'air, parce que la chaleur de formation de son oxyde n'est que de $+3^{Cal},5$, grandeur qui correspond à la solidification de l'oxygène qui entre en combinaison.

Tous ces phénomènes s'accomplissent avec une bien plus grande rapidité en présence de l'air atmosphérique; c'est que, dans ce cas, l'acide carbonique intervient en fournissant une quantité d'énergie supplémentaire.

L'oxydation du fer à l'air est due à cette cause. Plongé sous l'eau aérée, en présence d'un alcali, le fer ne s'altère pas, parce que l'acide carbonique se porte de préférence sur l'oxyde alcalin. Mais, dans les conditions ordinaires, l'action combinée de l'oxygène et de l'acide carbonique donne naissance à du carbonate ferreux, composé dont la formation est exothermique, et qui se transforme lui-même avec un nouveau dégagement de chaleur, en sesquioxyde de fer hydraté et en acide carbonique. — Cette oxydation, lente au début, s'accélère rapidement, parce que la tache de rouille forme, avec la lame de fer, un couple voltaïque dans lequel le métal joue le rôle d'élément électro-négatif. Dès lors, l'eau est décomposée comme dans un voltamètre, son oxygène se portant sur le métal, tandis que l'hydrogène se manifeste partie à l'état libre, partie à l'état d'ammoniaque provenant de son union avec l'azote atmosphérique. Grâce à la porosité de la rouille et à la facilité avec laquelle elle se détache en écailles en laissant à nu la surface du métal, l'oxydation du fer se continue indéfiniment, jusqu'à sa transformation intégrale en rouille.

Quand la pellicule d'oxyde adhère fortement au métal, elle le recouvre d'une sorte d'enduit protecteur, qui s'oppose aux progrès de l'oxydation. C'est ce qui arrive pour le zinc. On conçoit d'ailleurs qu'en recouvrant le fer d'une mince couche de métal peu oxydable, on réussisse à le préserver de la rouille. De là l'emploi du *fer étamé* et du *fer galvanisé*. Ce dernier se prépare en recouvrant le fer d'une couche mince de zinc; on réalise ainsi un couple voltaïque dans lequel le zinc joue le rôle d'élément négatif et s'oxyde seul; la pellicule d'hydrocarbonate forme un enduit protecteur, et alors même que la surface du fer serait mise à nu en quelque point, l'oxygène se porterait de préférence sur le zinc.

L'oxydation rapide du cuivre par l'eau de mer doit être attribuée à une cause analogue. L'acide carbonique et l'oxygène forment à la surface du métal une couche d'hydrocarbonate qui se dissout progressivement dans l'eau à la faveur de l'acide carbonique qu'elle renferme. Aussi les plaques qui servent au doublage des navires sont-elles rapidement corrodées.

Action du soufre.

Le soufre sec n'a pas d'action sur les métaux à la température ordinaire. Toutefois, en opérant sur des produits très divisés, on parvient à réaliser cette combinaison sans l'intervention de la chaleur : Winkelbeck a obtenu le sulfure cuivreux en mêlant ensemble dans un mortier, en évitant avec soin tout frottement capable de produire une élévation de température, deux équivalents de cuivre, provenant de la réduction de l'oxyde par l'hydrogène, avec un équivalent de soufre précipité et desséché dans le vide; dès que le mélange est bien homogène, la combinaison s'effectue et la masse devient incandescente.

Sous l'action de la chaleur, le soufre se combine énergiquement avec la plupart des métaux; cette union s'accomplit d'ordinaire avec dégagement de chaleur et de lumière. La réaction du soufre sur le mercure est tellement violente, qu'elle peut donner lieu à une explosion si l'on opère sur une trop grande quantité de matière.

Le soufre a peu d'affinité pour les métaux de la famille du platine, ainsi que pour l'or, l'aluminium et le zinc. Quand on chauffe dans une cornue un mélange de soufre et de zinc, le soufre distille sans se combiner au métal.

En présence de l'eau, le soufre peut s'unir à froid avec un certain nombre de métaux. Un mélange, à équivalents égaux, de fleurs de soufre et de limaille de fer, délayé avec un peu d'eau, ne tarde pas à s'échauffer en formant du sulfure de fer. C'est l'expérience bien connue du *volcan de Lémery*. Le cuivre divisé se combine également avec le soufre dans des conditions analogues.

Action du chlore.

Tous les métaux, à l'exception du platine, de l'iridium, du rhodium et du ruthénium, sont attaqués par le chlore. L'action est d'autant plus vive que le métal est plus divisé. On connaît l'expérience classique qui consiste à projeter du cuivre ou de l'antimoine pulvérulents dans un flacon rempli de chlore; la poudre métallique s'enflamme, à la façon du fer pyrophorique, au contact de l'air. Quand le chlore produit à la surface du métal une pellicule adhérente de chlorure, l'action s'arrête aussitôt; la réaction se complète d'ordinaire par l'action de la chaleur, soit parce que le chlorure est fusible comme dans le cas du cuivre, soit parce qu'il est volatil comme cela arrive pour l'étain; dans ce dernier cas, la surface du métal se trouvant constamment mise à nu, on le voit brûler dans le chlore et se transformer intégralement en chlorure.

En présence de l'eau, le chlore attaque les métaux dont les chlorures sont solubles; on peut le constater en plongeant une feuille d'or dans de l'eau de chlore, elle s'y dissout rapidement.

Action de l'eau.

La plupart des métaux peuvent décomposer l'eau soit à froid, soit à des températures plus ou moins élevées. Nous avons vu, dans la première partie, que c'est là l'un des trois caractères sur lesquels Thénard a basé sa classification; nous renverrons le lecteur au tableau que nous avons reproduit (voy. p. 5).

Il est aisé de voir que cette action des métaux est conforme aux prévisions thermiques. Les métaux alcalins décomposent l'eau à froid, parce que la formation de leurs oxydes dégage plus de chaleur que la synthèse de l'eau à partir des éléments ($+34^{Cal},5$). Si l'aluminium fait exception, bien qu'il dégage $+65^{Cal},3$ par chaque équivalent d'oxygène combiné, c'est que sa surface se recouvre d'un enduit imperméable d'alumine; en introduisant dans la liqueur une dissolution d'un chlorure dans lequel l'alumine soit soluble, la décomposition devient régulière. Les métaux qui ont une chaleur d'oxydation relativement faible, bien que supérieure à celle de l'hydrogène, tels que le fer, le manganèse et le zinc, n'agissent plus qu'à l'état de grande division ou à une température élevée.

A la limite viennent se placer les métaux tels que le nickel ($30^{Cal},7$), le cobalt ($32^{Cal},0$), le cadmium ($32^{Cal},2$).

La chaleur de formation de leurs oxydes est inférieure à celle de l'eau liquide. Mais, si dans l'équation thermique, on fait intervenir l'eau gazeuse dont la formation ne dégage que $+29^{Cal},5$, on reconnaît de suite la possibilité de la décomposition de la vapeur d'eau par ces métaux, portés à une température convenable. Quant aux oxydes dont la formation dégage moins de 30 calories, tels que le plomb, le cuivre et l'argent, s'ils décomposent l'eau au rouge blanc, c'est grâce au travail préliminaire de la dissociation; à cette température l'eau est partiellement décomposée en hydrogène et oxygène, et ce dernier se combine avec le métal ou s'y dissout; la décomposition n'est donc qu'apparente (Berthelot).

M. Sainte-Claire Deville a repris l'étude de l'action de la vapeur d'eau sur les métaux, en mesurant la tension de l'hydrogène formé aux diverses températures. Ses expériences ont surtout porté sur le fer, qu'il traitait par de la vapeur d'eau à une tension et à une température connues, le fer étant porté lui-même à une température constante, qui variait de 150 à 1600 degrés. L'appareil était mis en communication avec un manomètre qui faisait connaître, à chaque instant, la tension de l'hydrogène dégagé.

M. Deville a reconnu : 1° que, lorsqu'on soumet un poids quelconque de fer à l'action de la vapeur d'eau, le fer est oxydé jusqu'à ce que la tension de l'hydrogène atteigne une valeur invariable pour une température donnée; le phénomène est donc indépendant de l'*action de masse*, et, comme le fait observer M. Deville, « le fer se conduit comme s'il émettait une vapeur (l'hydrogène) obéissant aux lois de l'hygrométrie ».

2° Lorsque l'hydrogène a atteint la tension maxima correspondant à la température de l'expérience, si l'on enlève rapidement une partie du gaz, une nouvelle quantité d'eau est décomposée et la pression normale se rétablit bientôt. Inversement, l'introduction brusque d'une quantité additionnelle d'hydrogène

amène la réduction partielle de l'oxyde de fer formé, jusqu'à reproduction de l'équilibre primitif.

3° Le fer étant maintenu à une température invariable, on peut faire varier à volonté la température de l'espace occupé par l'hydrogène, sans observer de variation corrélative dans la tension. Un échauffement de l'appareil détermine évidemment un accroissement de la tension de l'hydrogène; mais, comme la hauteur du manomètre ne varie pas, il s'ensuit qu'une partie du gaz se porte sur l'oxyde de fer pour former de l'eau, jusqu'à ce que sa tension ait repris la valeur maximum correspondant à la température du fer. Ce phénomène correspond à une sorte de *condensation* de l'hydrogène qui se comporte comme une vapeur saturée.

A 150 degrés, la tension n'atteint son maximum qu'après plusieurs jours de chauffe ; cette limite est atteinte en quelques heures à 360 degrés, et en quelques minutes à une température voisine du point de fusion du fer.

Plus la température à laquelle on soumet le fer est élevée, moins il décompose la vapeur d'eau maintenue à une tension constante. Enfin, la tension de l'hydrogène s'accroît d'autant plus rapidement, à mesure qu'on augmente la tension de la vapeur d'eau, que le fer est à une température plus basse.

Ajoutons que, d'après MM. Troost et Hautefeuille, le fer pyrophorique décompose l'eau rapidement à 100 degrés, et lentement à la température ordinaire (1).

Action des acides.

Hydracides. — Si l'on compare les chaleurs de formation des chlorures métalliques (voy. p. 155), on voit qu'elles surpassent la chaleur de formation de l'acide chlorhydrique gazeux, depuis ses éléments ($+ 22^{Cal},0$). Pour rendre les produits de la réaction comparables, il faut tout ramener à l'état solide; ce qui augmente de 4 à 5 calories la quantité de chaleur afférente à l'acide chlorhydrique. Il en résulte que tous les métaux, à l'exception du platine, de l'or et du palladium, doivent être attaqués par l'acide chlorhydrique gazeux.

Le gaz chlorhydrique est sans action sur le mercure à la température ordinaire; l'action ne devient sensible que vers 550 à 600 degrés. M. Berthelot a constaté, dans ces conditions, la formation de chlorure mercureux accompagnée d'un dégagement d'hydrogène.

En faisant passer un mélange de gaz chlorhydrique et de vapeur de mercure dans un tube de porcelaine chauffé vers 800-1000 degrés, on recueille un demi-centimètre cube d'hydrogène par minute. Par suite de l'état de dissociation partielle du chlorure mercureux à cette température, la réaction est limitée; le chlore mis en liberté tendant à s'unir à l'hydrogène pour régénérer l'acide chlorhydrique. D'après M. Berthelot, l'argent est attaqué de même par l'acide chlorhydrique gazeux vers 500 ou 550 degrés.

L'acide chlorhydrique, étendu de façon à ne plus contenir d'hydracide anhydre, attaque les métaux alcalino-terreux, le fer, le zinc et les métaux voisins, parce

(1) *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, t. LXXX, p. 790.

que les chaleurs de formation de leurs chlorures surpassent la chaleur de formation de l'hydrate d'acide chlorhydrique, soit +39 calories. Pour le plomb et l'étain, cette valeur est à peu près égale à celle de l'hydrate acide ; pour l'argent, le cuivre, le mercure, elle lui est inférieure; aussi ces métaux résistent-ils à l'action de l'acide dilué. Quand on emploie l'acide fumant, la chaleur de formation propre de l'acide anhydre intervient dans le phénomène (soit 10 à 12 calories en plus dans l'état liquide) ; cet excès thermique explique l'action de l'acide concentré sur le plomb et le cuivre, action que M. Berthelot a vérifiée en maintes circonstances.

L'acide sulfhydrique attaque l'argent et le mercure vers 550 degrés. Le cuivre décompose lentement ce gaz à la température ordinaire, rapidement vers 100 degrés (Berthelot). En présence d'une dissolution d'hydrogène sulfuré, le cuivre se recouvre d'une pellicule de sulfure.

L'acide bromhydrique et l'acide iodhydrique attaquent les métaux avec une facilité bien plus grande que l'acide chlorhydrique. M. Berthelot explique ce phénomène par l'excès de la chaleur de formation des bromures et des iodures de la plupart des métaux sur celle des hydracides correspondants. L'action du gaz iodhydrique sur le mercure dégage +30 calories, celle de l'argent sur le même acide dégage $+16^{\text{Cal}},7$; la décomposition de l'acide bromhydrique par l'argent et le mercure s'accompagne de même d'un dégagement de chaleur.

Toutes ces réactions sont donc conformes aux prévisions thermiques.

Oxacides. — Les oxacides agissent souvent dans le même sens que les hydracides, c'est-à-dire en mettant en liberté de l'hydrogène et formant des sels. Les métaux incapables de décomposer l'eau par eux-mêmes à la température ordinaire, parce que leur chaleur d'oxydation est inférieure ou à peine égale à celle de l'eau, donnent un abondant dégagement d'hydrogène, quand on les met en présence d'acide sulfurique étendu, par suite d'un accroissement correspondant dans la chaleur dégagée par la réaction.

Souvent l'action s'exerce d'une façon différente :

Le cuivre, traité par l'acide sulfurique concentré, donne de l'acide sulfureux et du sulfate de cuivre, en même temps qu'il se forme un dépôt noir de sous-sulfure.

Le mercure se comporte d'une façon analogue. L'étain est attaqué par l'acide nitrique avec formation d'acide métastannique. L'énumération de ces réactions nous entraînerait à des développements trop considérables; on les trouvera décrites dans le cours de cet ouvrage.

La dissolution du zinc dans l'acide azotique est accompagnée de la production d'une quantité notable d'azotate d'ammoniaque. On attribuait autrefois cette formation à l'action réciproque de l'hydrogène et de l'azote à l'*état naissant*. H. Sainte-Claire Deville a fait justice de cette assertion, en montrant que jamais l'acide nitrique ne donne d'hydrogène en présence du zinc, et que la quantité d'ammoniaque produite est indépendante de la concentration de l'acide.

En faisant agir simultanément l'acide azotique et l'acide sulfurique sur le zinc, l'illustre chimiste a vu le dégagement d'hydrogène décroître, à mesure

que la proportion d'acide nitrique était augmentée, puis cesser complètement à un moment donné. Il en a conclu que les deux acides agissent sur le métal, comme s'ils étaient isolés. Quand l'acide nitrique est en excès, il se forme autour du zinc une couche de nitrate de zinc dissous qui préserve le métal de l'atteinte de l'acide sulfurique; celui-ci subissant dans son passage à travers cette couche, une transformation intégrale en sulfate de zinc, tandis qu'une quantité équivalente d'acide nitrique est régénérée. Ce mécanisme explique pourquoi le dégagement de l'hydrogène cesse complètement dès que la proportion d'acide azotique atteint une certaine limite. On observe les mêmes phénomènes avec les mélanges d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique; mais le déplacement de l'acide nitrique par l'acide chlorhydrique exigeant un grand excès de celui-ci, la couche de nitrate de zinc protégera moins efficacement le métal; il faudra donc une proportion plus considérable d'acide nitrique pour empêcher la formation de l'hydrogène.

Ajoutons enfin que la réduction de l'acide azotique par le zinc, d'après l'équation

$$10\,AzO^6H + 8Zn = 8\,AzO^6Zn + AzO^6,AzH^3 + 6\,HO$$

est exothermique, et dégage $+$ 370 calories (Berthelot).

Terminons en rappelant quelques phénomènes curieux, dus à l'oxydation, en présence des acides, d'un certain nombre de métaux réputés inaltérables à l'air. On les attribuait autrefois aux *affinités prédisposantes*. M. Berthelot a montré que les données de la thermo-chimie suffisent à tout expliquer, sans qu'il soit besoin d'invoquer l'action de forces mystérieuses.

Quand on abandonne du mercure dans un flacon avec du gaz chlorhydrique mêlé d'air, la surface du mercure se recouvre à la longue d'un enduit blanc de protochlorure de mercure. L'acide chlorhydrique seul n'agit sur le mercure qu'à partir de 500 degrés, mais en présence de l'oxygène il y a formation d'eau et de protochlorure et dégagement de $+53^{Cal},4$.

L'argent, qui résiste à l'action de l'oxygène, donne du chlorure quand on l'expose à l'air en présence d'acide chlorhydrique concentré. On a en effet :

$$Ag + HCl\ \textit{gaz} + O = AgCl + HO\ \textit{liquide}, \text{ dégage } + 41,7.$$

L'argent est attaqué au contact de l'air sous l'action du chlorure de sodium; il se forme du chlorure d'argent et de la soude. Cette réaction s'accompagne d'un dégagement de $+10^{Cal},6$.

Le cuivre abandonné à l'air, en présence d'acide chlorhydrique, donne rapidement une liqueur verte contenant du chlorure cuivrique. On réalise des conditions analogues dans la préparation du verdet et de la céruse; l'action combinée de l'air et des acides détermine l'attaque du métal.

Toutes ces réactions sont exothermiques et en parfaite harmonie avec les principes de la mécanique chimique.

CHAPITRE II

ALLIAGES. — AMALGAMES.

§ 1. — ALLIAGES.

Les métaux fondus ensemble se mêlent en toutes proportions, et, par le refroidissement, donnent une masse homogène. Il ne faudrait pas cependant en conclure que les métaux sont simplement à l'état de mélange dans le lingot solidifié. Leur union présente au contraire tous les caractères d'une véritable combinaison. Lorsqu'on mêle brusquement du zinc et du cuivre en fusion, dans les proportions voulues pour obtenir le laiton, il se produit un dégagement de chaleur si considérable que la masse est souvent projetée hors du creuset, par suite de la volatilisation d'une partie du zinc. On observe une élévation de température non moins considérable, quand on fond l'étain avec le platine, l'or ou l'argent, ainsi que dans la préparation des amalgames alcalins. Dans ce dernier cas, l'introduction de chaque fragment de sodium ou de potassium dans le mercure est accompagnée d'un bruit strident, pareil à celui que fait entendre un fer rouge plongé dans l'eau.

On peut obtenir un grand nombre d'alliages à l'état cristallisé. Leur densité n'est pas d'ordinaire égale à la moyenne de celle des composants; enfin, l'ensemble de leurs propriétés physiques et chimiques, dureté, malléabilité, ductilité, résistance aux acides, les distingue nettement des métaux qui les constituent.

Le plus souvent les alliages ne représentent pas des composés définis. Ils contiennent généralement un excès de l'un ou de l'autre de leurs constituants. Quelquefois même, ils renferment plusieurs combinaisons définies des deux métaux générateurs. Ce phénomène a été mis en évidence par les expériences de Rudberg. Il faisait fondre du plomb et de l'étain en proportions diverses, et, à l'aide d'un thermomètre introduit dans l'alliage en fusion, il observait la marche du refroidissement. Le thermomètre, après s'être abaissé d'un certain nombre de degrés, restait stationnaire pendant quelque temps. Ce point d'arrêt, qui ne coïncidait avec aucun indice de solidification, ne pouvait évidemment provenir que de la séparation d'une combinaison moins fusible, qui abandonnait son calorique latent à l'alliage en fusion. Il ne correspondait pas à une température fixe, et variait avec les proportions respectives des deux métaux de l'alliage. Après être ainsi resté quelques instants stationnaire, le thermomètre recommençait à descendre, puis s'arrêtait de nouveau au moment de la solidification de la masse. Quelles que fussent les proportions relatives d'étain et de plomb soumises à la fusion, la température du second point d'arrêt restait invaria-

blement fixée à 187 degrés, et la composition de l'alliage solidifié correspondait toujours à la composition $PbSn^3$. Des phénomènes identiques s'observent dans les alliages de zinc et étain, bismuth et étain, plomb et bismuth. En opérant sur un alliage triple de zinc, étain et plomb, L. et A. Svanberg ont trouvé que, quelles que soient les proportions des trois métaux, le second point de solidification de l'alliage est toujours fixe à $+ 168$ degrés, et que sa composition correspond à $ZnSn^3 + 2PbSn^3$.

Ces expériences montrent que les alliages, soumis au refroidissement, sont susceptibles de former une ou plusieurs combinaisons en proportions définies. Elles concordent avec l'existence des nombreux amalgames alcalins définis, mis en lumière par les travaux de M. Berthelot. On verra plus loin (p. 100) que, d'après ce savant, la dissolution de ces amalgames définis dans une proportion quelconque de mercure, absorbe une quantité de chaleur sensiblement constante, à condition que la quantité du dissolvant soit un peu considérable. Cette absorption correspond à la chaleur de fusion du mercure contenu dans l'amalgame alcalin. On retrouve, dans le cas présent, l'existence d'une limite pareille à celle qui caractérise la dissolution des sels hydratés dans l'eau. Or ces dissolutions sont généralement envisagées comme un mélange physique du dissolvant avec l'hydrate salin. Il en résulte que cette conception peut être étendue aux alliages, qu'il devient dès lors légitime d'assimiler à un mélange de poudres de compositions diverses, retenues ensemble par la seule force de la cohésion.

Isomérie.

M. Debray a signalé l'existence de modifications isomériques dans les alliages de divers métaux de la famille du platine avec le zinc et le plomb.

C'est le rhodium qui fournit les alliages les plus curieux sous ce rapport. Quand on fond ce métal, avec une quantité de plomb telle que le culot renferme 15 pour 100 de rhodium, l'action de l'acide azotique sur l'alliage laisse un résidu noirâtre, qui, chauffé vers 400 degrés, déflagre avec production de chaleur et de lumière, et dégagement d'un mélange d'azote et d'oxyde d'azote.

Les analyses de ce produit noir montrent qu'il contient 63 à 66 pour 100 de rhodium, 15 à 20 pour 100 de plomb et 15 à 17 pour 100 d'oxygène et d'azote, dans les proportions où ils existent dans l'acide azotique.

Le zinc rhodifère, traité par l'acide chlorhydrique, laisse un résidu contenant 20 parties de zinc et 80 de rhodium. Ce résidu, chauffé dans le vide à 400 degrés, déflagre sans dégager de gaz. Après la déflagration, l'alliage a pris l'aspect métallique et est devenu insoluble dans l'eau régale. Le résidu non déflagré est difficilement attaqué par l'acide azotique; mais, après avoir subi l'action de cet acide, il est plus explosif et dégage, au moment de la déflagration, un mélange d'azote et de composés oxygénés de l'azote. On peut en conclure, par analogie, que le dégagement gazeux constaté dans l'explosion du plomb rhodifère, tient à la présence d'acide azotique retenu par affinité capillaire.

On voit par là que le rhodium peut donner, avec le zinc et le plomb, des alliages qui présentent deux états isomériques, et que le passage de l'un de ces états à l'autre est accompagné d'un dégagement de chaleur et de lumière. Cette transformation modifie profondément leurs propriétés chimiques. L'iridium et le ruthénium donnent également des alliages isomériques qu'une élévation de température fait passer à l'état d'alliages ordinaires.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

Cristallisation.

On peut obtenir un grand nombre d'alliages à l'état cristallisé. MM. Sainte-Claire Deville et Debray, dans le cours de leurs recherches sur les métaux de la famille du platine, ont obtenu une série remarquable d'alliages, en fondant ces éléments avec de l'étain. L'alliage de platine et d'étain cristallise en cubes ou du moins en rhomboèdres dont les angles sont très voisins de 90 degrés; il en est de même de l'alliage de ruthénium et d'étain, dont les cristaux sont comparables aux plus beaux échantillons de bismuth.

Le laiton cristallise en octaèdres appartenant au système régulier; on peut faire cristalliser tous les alliages renfermant depuis 99,14 jusqu'à 29,07 de de cuivre, mais l'opération réussit surtout avec les laitons contenant de 80 à 45 pour 100 de cuivre. Rammelsberg a décrit deux alliages cristallisés : l'un Cu^3Sn^7 qui appartient au système hexagonal, l'autre $CuSn^5$ qui cristallise en prismes à base carrée.

C'est un fait digne de remarque que le laiton cristallise dans le système cubique, tandis que l'un de ses constituants, le zinc, appartient au système hexagonal. G. Rose en avait conclu au dimorphisme du zinc. Rammelsberg a développé cette idée; d'après lui, les alliages doivent être considérés comme des mélanges de métaux isomorphes, ce qui explique comment ils peuvent varier dans leur composition sans que leur forme soit altérée. L'auteur se trouve ainsi conduit à envisager les métaux comme polymorphes : le cuivre et l'arsenic seraient trimorphes; le fer et le nickel tétramorphes; l'or, l'argent, le mercure, l'étain, le bismuth seraient dimorphes. C'est là une vue hypothétique dont il est impossible de vérifier la justesse, aucun des métaux connus n'ayant présenté jusqu'ici un seul cas de dimorphisme.

Densité.

L'étude des densités des alliages fournit des indications décisives au sujet de leur constitution. Si les alliages n'étaient que des mélanges, il serait aisé de calculer leur densité par la formule :

$$\Delta = \frac{(P + p)Dd}{Pd + pD}.$$

P et *p* représentent les poids respectifs des deux métaux alliés et D et *d* leurs densités (1).

La densité expérimentale diffère presque toujours de la densité théorique, calculée d'après cette formule. En général, lorsque la combinaison des deux métaux s'accomplit sans dégagement de chaleur bien marquée, l'alliage présente une densité moindre que la densité théorique ; c'est ce qui arrive pour les alliages de cuivre et d'argent. Toutes les fois que la combinaison dégage une quantité de chaleur notable, on constate, au contraire, que la densité de l'alliage est supérieure au nombre obtenu par le calcul ; il y a donc contraction dans ce cas. C'est ce qui arrive pour les alliages de cuivre avec le zinc ou l'étain. D'après Calvert et Johnson, la contraction des alliages de cuivre et de zinc est considérable, Elle atteint son maximum dans le laiton, dont la composition correspond à Zn^3Cu^3.

La contraction du bronze est peu considérable jusqu'à l'alliage $SnCu^2$; à partir de ce point elle s'élève rapidement pour atteindre un maximum correspondant à l'alliage $SnCu^3$. La densité décroît ensuite, puis reprend une marche ascendante à peu près régulière (Riche).

L'action alternative de la trempe et du recuit augmente la densité du bronze. La trempe augmente la densité, et le recuit la diminue, mais dans une proportion moindre. L'action mécanique du balancier augmente également la densité du bronze, et le recuit agit dans le même sens, de sorte qu'après une série de compressions, de trempes et de recuits, la densité s'accroît dans des proportions considérables. La trempe augmente la densité du laiton. Le recuit tend au contraire à en diminuer la densité, qui s'accroît à son tour par le laminage ; de telle façon qu'après une série de laminages suivis de recuits, la densité de l'alliage n'est pas sensiblement modifiée. La densité du maillechort s'accroît par l'action mécanique et s'abaisse par l'action de la chaleur. Les bronzes d'aluminium conservent une densité invariable quand on les soumet au recuit, à la trempe ou à l'action mécanique (Riche).

Couleur.

Les alliages ont le plus souvent une couleur grise. Il en est cependant de colorés, et, dans ce cas, la couleur de l'alliage diffère de celles de ses constituants. Ainsi, le laiton est jaune quand il contient 75 à 80 pour 100 de cuivre, et il est d'un blanc d'argent quand il n'en contient plus que 30 pour 100. Le bronze d'aluminium est d'un jaune d'or. Le maillechort est blanc. L'or, allié à

(1) L'alliage de cuivre et de bismuth est le seul dont la densité soit égale à la densité moyenne des métaux qui le composent. D'après Kraft et Gilbert, on observe une augmentation de volume quand on fait fondre : l'or avec le cuivre, le fer, l'étain ; le platine avec le plomb ; le fer avec l'antimoine, le bismuth, le zinc ; le cuivre avec le plomb ; l'étain avec le zinc, le plomb, l'antimoine ; le zinc avec l'antimoine ; le mercure avec le bismuth. Il se produit au contraire une diminution de volume quand on fait fondre : l'or avec l'argent, le plomb, le bismuth, le zinc ; l'argent avec le cuivre, le plomb, l'étain, le bismuth, le zinc, l'antimoine ; le plomb avec le zinc, le bismuth, l'antimoine ; le mercure avec l'étain, le plomb ; le bismuth avec l'antimoine (Pelouze et Fremy, *Traité de chimie*, t. II, p. 31).

une quantité convenable de cuivre, prend une teinte rouge, et il devient vert quand on y incorpore de l'argent.

Dureté, ductilité, ténacité.

Les alliages sont en général plus durs que les métaux qui entrent dans leur composition. Quand on ajoute successivement du cuivre à l'étain, la dureté augmente jusqu'à ce que les deux métaux soient unis dans le rapport de leurs équivalents. A partir de cette limite, jusqu'au moment où sa composition correspond à la formule $SnCu^5$, l'alliage est extrêmement cassant. Puis, à mesure qu'on augmente la proportion du cuivre, on voit la dureté décroître. Le bronze des instruments sonores est tellement dur, que le poinçon ne s'y enfonce pas sensiblement, après 100 chocs successifs (Riche).

La dureté du laiton croît progressivement depuis l'alliage à 90 pour 100 de cuivre jusqu'à celui qui correspond à la formule ZnCu. Les alliages Zn^3Cu^2 et Zn^2Cu sont très fragiles (Riche).

Les alliages sont d'ordinaire moins ductiles et moins malléables que le plus ductile des métaux constituants. Il en est de même pour la ténacité ; le bronze d'aluminium est cependant beaucoup plus tenace que le cuivre et l'aluminium qui entrent dans sa composition.

Fusibilité.

La fusibilité d'un alliage est généralement inférieure à celle du moins fusible de ses constituants. Cette règle se vérifie pour le bronze, le laiton, le maillechort, les alliages d'or et d'argent. Il arrive quelquefois que l'alliage fond à une température plus basse que le plus fusible des métaux qui le composent. R. Wagner en fondant ensemble, sous l'huile de naphte, un équivalent de potassium (fusible à 58 degrés) et un équivalent de sodium (fusible à 90 degrés) a obtenu un alliage liquide aux températures ordinaires et se solidifiant à + 8 degrés (1). On connaît la curieuse propriété des alliages de Darcet de fondre dans l'eau bouillante, bien que le plus fusible de leurs constituants, l'étain, ne soit fusible qu'à 228 degrés. Voici la composition de deux de ces alliages, avec l'indication de leurs points de fusion respectifs :

1°....	Bismuth	8	fond à 95°,5.
	Plomb..............	5	
	Étain...............	3	
2°....	Bismuth	5	fond à 91°,0.
	Plomb..............	3	
	Étain...............	2	

Quand l'un des métaux qui entrent dans la composition de l'alliage est volatil,

(1) *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XXXVI, p. 246.

il tend à se dégager sous l'action d'une chaleur suffisante pour le réduire en vapeur. Cette action n'est jamais complète ; et, toutes les fois que l'union des métaux s'accomplit avec un grand dégagement de chaleur, on constate que les phénomènes de dissociation s'arrêtent, dès que l'alliage soumis à l'action du feu représente une combinaison en proportions définies. D'après les expériences de M. de la Rive, l'échauffement intense de l'arc électrique sépare complètement les éléments de l'alliage ; en soumettant à un refroidissement brusque les vapeurs ainsi volatilisées, les deux métaux se condensent séparément (1).

Liquation.

Les expériences de Rudberg et Svanberg que nous avons rapportées au commencement de ce chapitre (voy. p. 85), montrent que les alliages, soumis à un refroidissement lent, tendent à se séparer en plusieurs produits définis, différant entre eux par la composition, la densité et la fusibilité. C'est à ce phénomène qu'on a donné le nom de *liquation*. Il est peu d'alliages qui ne le présentent à des degrés divers, et sa grande importance dans les applications industrielles nous engage à en citer quelques exemples.

Un alliage de plomb et d'argent contenant de 1 à 1,5 pour 100 de ce dernier métal, soumis à un refroidissement lent, donne une abondante cristallisation de plomb pauvre ; l'alliage plus fusible de plomb et d'argent reste à l'état liquide pendant un temps beaucoup plus long. On a basé sur cette curieuse propriété un procédé d'enrichissement des plombs d'œuvre argentifères. Par une série de cristallisations successives, on parvient à concentrer tout l'argent dans une quantité relativement faible de plomb, qu'on soumet ensuite à la coupellation. Cette méthode, connue sous le nom de *pattinsonage*, est employée sur une vaste échelle.

Le bronze coulé dans des moules et refroidi, subit toujours une liquation partielle. C'est ce qui explique pourquoi, lorsqu'on veut obtenir des pièces volumineuses telles que les canons, on est obligé de laisser à la partie supérieure une masse considérable de métal (*masselotte*) qu'on enlève plus tard. Grâce à cet artifice, le refroidissement des parties inférieures dure plus régulier et l'alliage est plus homogène. D'après M. Riche, cette liquation n'est pas aussi considérable qu'on l'admet généralement. La moyenne de l'étain à l'intérieur est de 8,907 et elle atteint 9,507 à l'extérieur. La partie du canon qui est dans l'axe de la pièce, ne présente pas d'homogénéité. Elle contient des grains cristallisés de couleur grise, contenant de 12,30 à 14,49 pour 100 d'étain. C'est afin d'éviter cette cristallisation que le major Uchatius a proposé de couler les canons dans des moules dont l'âme est formée par un manchon de fer à circulation d'eau froide. Le forage est ainsi évité, et les parties de la pièce qui se trouvent au contact du projectile et des gaz explosifs, solidifiées par un refroidissement brusque, présentent une grande dureté et une homogénéité parfaite.

M. Riche a fait de nombreuses expériences sur la liquation des bronzes. Il a

(1) *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, t. XLIII, p. 727.

trouvé que les alliages correspondant aux formules $SnCu^3$ et $SnCu^4$ sont les seuls qui ne se liquatent pas. Les alliages riches en étain sont ceux qui présentent ce phénomène au plus haut degré.

La liquation se produit également quand on chauffe longtemps, à une température inférieure à son point de fusion, un alliage obtenu en refroidissant brusquement un mélange de deux ou plusieurs métaux en fusion. Quand la chaleur atteint la température où l'alliage le plus fusible commence à fondre, on voit suinter de la masse une série de gouttelettes de métal fondu, et bientôt la plaque prend une texture caverneuse et ne contient plus que l'alliage le moins fusible. Ce phénomène se produisait sur les *plaques de sûreté* dont on a, pendant quelque temps, garni les soupapes des chaudières à vapeur. L'action prolongée de la vapeur y déterminait des phénomènes de liquation avant qu'on eût atteint la température correspondant à la pression maximum. Il en résultait des fuites fréquentes qui forçaient d'éteindre les feux, et on dut renoncer à un mode de protection aussi peu efficace.

On utilise encore cette liquation lente des alliages complexes, pour la désargentation du cuivre. Le métal fondu est additionné d'une certaine quantité de plomb, puis coulé en disques qu'on soumet à un refroidissement brusque. Les pains d'alliage triple sont ensuite réchauffés lentement, et laissent écouler un alliage fusible de plomb et d'argent, qu'on passe ensuite au four à coupellation.

M. de Jussieu a découvert un phénomène très curieux de liquation, dans les alliages de plomb et d'antimoine employés pour les caractères d'imprimerie. L'action de la chaleur, prolongée pendant quelques heures, les décompose en déterminant la formation d'un nouvel alliage plus riche en antimoine. Il en résulte que le métal en fusion se trouve alors contenir un excès de plomb, qui se sépare par liquation quand on soumet le mélange à un refroidissement brusque. C'est ce qui arrive quand on verse le métal dans le moule à clicher; on n'obtient alors, au lieu d'un relief uni de l'empreinte, qu'une plaque métallique grenue et spongieuse. M. de Jussieu a montré que, pour faire cesser ce phénomène de liquation, il ne suffit pas d'abaisser la température du métal au degré où l'alliage primitif est plus stable; il faut introduire dans la masse liquide un fragment de l'alliage à l'état cristallisé, autour duquel la matière en fusion cristallise aussitôt en prenant une apparence pâteuse; la chaleur du foyer détermine d'ailleurs la liquéfaction rapide de ce coagulum, et dès que tout est redevenu liquide, on doit se hâter de procéder à la coulée. M. de Jussieu rapproche, avec raison, ce curieux phénomène de la sursaturation bien connue des dissolutions de sulfate de soude. L'introduction d'un cristal de l'alliage primitif détermine la réduction de l'alliage surantimonieux, exactement comme le cristal de sulfate de soude détermine la précipitation dans la liqueur d'une masse cristalline isomorphe. Il n'y a de différence que dans l'état liquide que conserve l'alliage, après qu'il est revenu à sa composition primitive.

Trempe.

L'acier soumis à la trempe durcit et éprouve une diminution de densité. D'après Réaumur et Rinnmann, le volume de l'acier trempé est plus grand de 1/48 que celui du métal soumis à un refroidissement lent. M. Caron a constaté que la densité d'un barreau d'acier, qui était primitivement de 7,817, était descendue à 7,743 après trente trempes successives. M. Riche a obtenu des résultats analogues. Il est aisé de comprendre pourquoi la trempe a pour effet de diminuer la densité du métal : la surface au contact du liquide froid ne peut éprouver la contraction normale, parce que les parties intérieures, encore échauffées, s'opposent au retrait par leur dilatation.

Avec les alliages de cuivre et d'étain, de cuivre et de zinc, les choses se passent tout autrement. Les bronzes riches en étain (18 à 22 pour 100) augmentent considérablement de densité par la trempe. Le recuit diminue cette densité, mais dans une proportion moindre ; elle s'accroît de nouveau par l'action du balancier (Riche). Darcet a le premier constaté que la trempe adoucit les bronzes riches en étain ; après cette opération on peut les aplatir au balancier, tandis qu'ils se brisent sous cette action quand ils ont été soumis à un refroidissement lent. A la suite des travaux de Darcet, on essaya de fabriquer des tamtams et des cymbales en bronze trempé, contenant 80,5 de cuivre et 19,5 d'étain. Mais on reconnut bientôt que le travail à froid de ce bronze n'est pas pratique. D'autre part, il résulte des expériences de Darcet que le bronze à 20 pour 100 d'étain, employé par les Chinois, est pulvérisable au rouge, de sorte qu'on dut abandonner la fabrication de ces instruments. M. Riche, à la suite de nouvelles recherches, a reconnu que ce bronze est cassant à froid, à 100 ou 200 degrés, ainsi qu'au rouge-cerise, mais que, vers le rouge sombre, il se laisse forger aussi facilement que le fer et l'aluminium. On peut aussi, à cette température, le laminer avec une grande facilité et le réduire en feuilles de 1 à 2 millimètres d'épaisseur ; sa mollesse est alors telle, qu'il devient possible de le ployer et de l'emboutir. La densité du métal travaillé à chaud n'est pas accrue. MM. Champion et Riche, en s'appuyant sur ces résultats, ont obtenu, par le martelage au rouge sombre, des tamtams aussi sonores que ceux des Chinois.

Dilatabilité.

Voici les résultats des expériences de M. Fizeau sur quelques alliages :

DÉSIGNATION DES SUBSTANCES	COEFFICIENT DE DILATATION LINÉAIRE $\alpha_0 = 40^\circ$	VARIATION DU COEFFICIENT POUR 1 DEGRÉ $\frac{\Delta\alpha}{\Delta\theta}$	ALLONGEMENT DE L'UNITÉ DE LONGUEUR CALCULÉE DE 0° A 100° $100\left(\alpha_0 = 40 + 10 \frac{\Delta\alpha}{\Delta\theta}\right)$
Cuivre jaune.			
Cuivre = 71,5, Zinc = 27,7, Étain = 0,3, Plomb = 0,5.	0,00001859	1,96	0,001879
Bronze.			
Cuivre = 86,3, Étain = 9,7, Zinc = 4,0...............	0,00001782	2,04	0,001802
Acier fondu (français).			
Trempé....................	0,00001322	3,99	0,001362
Recuit....................	0,00001101	1,24	0,001113
Acier fondu (anglais).			
Recuit....................	0,00001095	1,54	0,001110
Fonte de fer.			
Grise.....................	0,00001061	1,37	0,001075

CHALEURS SPÉCIFIQUES.

M. Regnault a mesuré avec une grande précision les chaleurs spécifiques des alliages, à une température éloignée de leur point de fusion. Il a trouvé que le produit de la chaleur spécifique par le poids atomique moyen reste à peu près constant, ce qui revient à dire que « la chaleur spécifique des alliages est exactement la moyenne des chaleurs spécifiques des métaux qui la composent ».

Quant aux alliages qui fondent aux environs de 100 degrés, le produit de leur chaleur spécifique par leur poids atomique moyen est beaucoup plus élevé que le nombre théorique, calculé d'après la moyenne des poids spécifiques des métaux combinés. Cette anomalie provient sans doute du ramollissement des alliages à la température de l'expérience ; une partie de la chaleur latente de fusion se dégage dans le calorimètre et donne, par suite, une chaleur spécifique apparente beaucoup trop élevée.

Le tableau suivant donne les nombres trouvés par M. Regnault pour ces deux séries d'alliages :

ALLIAGES FUSIBLES AU-DESSUS DE 100 DEGRÉS.

$BiSn^2$........	328	12,8	13,1	0,039
Pb^2Sb	329	12,8	12,8	0,0388
$BiSn^4$........	446	20,1	19,7	0,045
PbSn.... ...	162,5	6,6	6,6	0,0407
$PbSn^2$	221,5	10,0	10,0	0,0451
$BiSn^4Sb$	568	26,2	25,8	0,0462
$BiSn^4SbZn^4$...	698,4	39,5	38,2	0,0566

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

Action de l'oxygène.

L'oxydabilité des alliages est tantôt moindre et tantôt plus grande que celle des métaux constituants. L'alliage de fer et d'aluminium $FeAl^2$ s'oxyde plus difficilement que le fer. Quand le métal oxydable prédomine dans l'alliage, ce dernier résiste mal à l'action de l'air. Ainsi, le fer météorique de Santa-Catarina, qui, d'après les analyses de M. Damour, contient 34 pour 100 de nickel, est inaltérable par les agents atmosphériques. Mais, d'après Faraday et Stodart, l'acier allié à de faibles proportions de nickel s'altère très rapidement; de fait, M. Boussingault a reconnu que l'acier nickelé contenant 5,10 et 15 pour 100 de nickel se rouille aussi promptement que l'acier (1).

Les métaux nobles ne sont pas rendus oxydables par leur combinaison aux métaux ayant une grande affinité pour l'oxygène; on tire parti de cette propriété dans la coupellation. Quand l'alliage contient deux métaux dont les oxydes sont respectivement acides et basiques, il s'oxydera très facilement, parce qu'à la chaleur d'oxydation des deux métaux (diminuée de la chaleur de formation de l'alliage) viendra s'ajouter la chaleur dégagée par les deux oxydes pour former un sel. L'alliage contenant 4 à 5 parties de plomb pour 1 partie d'étain, brûle comme de l'amadou quand on le calcine légèrement en présence de l'air; le produit de la réaction est un stannate de plomb qu'on emploie dans la fabrication des émaux sous le nom de *potée d'étain*. Les alliages d'antimoine et de potassium s'enflamment spontanément à l'air humide.

Action des acides.

Les alliages présentent souvent une plus grande résistance à l'action des acides que ne le feraient séparément chacun de leurs constituants. Il en est d'autres qui s'y dissolvent intégralement, bien que contenant un métal réfractaire à leur action.

(1) *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, t. LXXXVI, p. 512.

Le bronze est moins fortement attaqué que le cuivre par l'acide nitrique d'une densité de 1,25. Par contre, il réagit plus énergiquement sur l'acide chlorhydrique que l'étain pur. L'acide sulfurique concentré l'attaque moins énergiquement que chacun des métaux constituants.

Les phénomènes sont encore plus variés avec le laiton. Ainsi, d'après Calvert et Johnson, l'alliage répondant à la formule Cu^4Zn^3 est à peine attaqué par l'acide chlorhydrique concentré, bien qu'il contienne près de 50 pour 100 de zinc. Il résiste également bien à l'action de l'acide sulfurique et de l'acide nitrique.

Au contraire, l'alliage ZnCu est très facilement attaqué par l'acide nitrique, qui dissout les deux métaux dans des proportions correspondantes à leur équivalent. L'acide chlorhydrique étendu n'a pas d'action, mais l'acide concentré les dissout facilement. D'après Karsten, les alliages qui contiennent plus de 50 pour 100 de zinc précipitent les sels de cuivre; le zinc disparaît complètement et on obtient un résidu de cuivre pur.

On peut dire qu'en général un laiton est d'autant plus facilement attaqué par les acides qu'il est plus riche en zinc. Ce phénomène est dû à la réaction corrélative de l'acide sur le zinc, ainsi que le fait observer M. Berthelot. Soit, par exemple, l'action de l'acide sulfurique sur un laiton riche en zinc : L'acide sulfurique étendu ne peut dissoudre le cuivre pour donner du sulfate de cuivre, parce que cette formation ne dégage que $+27^{Cal},8$, quantité inférieure aux $+34^{Cal},5$ absorbées pour la décomposition de l'eau avec dégagement d'hydrogène. La formation du sulfate de zinc dégage au contraire $+53$ calories. On comprend donc qu'il puisse exister un alliage de cuivre tel, que sa chaleur de dissolution dans l'acide sulfurique dépasse la quantité de chaleur nécessaire à la mise en liberté de l'hydrogène. Cette chaleur, étant probablement voisine de la moyenne de la chaleur de dissolution des deux métaux, il faudra que le zinc entre en proportion notable dans l'alliage pour que la réaction devienne possible.

On pourrait expliquer par des considérations du même ordre l'attaque du laiton par l'ammoniaque. Ici c'est l'inverse qui se produit, et c'est la chaleur d'oxydation et de dissolution du cuivre dans l'ammoniaque qui fournit la chaleur nécessaire à l'attaque du zinc.

Une remarque ancienne de Berzelius vient à l'appui de cette explication. Quand on lave le laiton avec de l'acide chlorhydrique, sa surface devient rouge, parce que le zinc est attaqué le premier. Des lavages à l'ammoniaque le blanchissent, parce que le cuivre est oxydé et dissous avant le zinc.

On pourrait multiplier à l'infini les exemples à l'appui de cette théorie : l'attaque des alliages de platine et d'argent par l'acide azotique; la décomposition de l'alliage de Cooke $SbZn^3$ par l'eau, etc. Ces réactions sont conformes aux prévisions de la mécanique chimique.

Toutes les fois, au contraire, que l'on combine un métal attaquable à un métal inattaquable par les acides, l'alliage devient très résistant à leur action, si le métal inattaquable prédomine. Qu'il nous suffise de rappeler la difficulté qu'on éprouve à séparer l'argent de l'or dans les alliages très riches en or; pour rendre l'alliage attaquable par l'acide azotique, on est obligé de le fondre avec une quantité d'argent telle que le bouton obtenu contienne 1 partie d'or pour

3 d'argent; c'est ce qu'on nomme l'inquartation. Le platine allié à 10 pour 100 d'iridium devient presque aussi résistant à l'action de l'eau régale que l'iridium pur.

PRÉPARATION DES ALLIAGES.

Les alliages s'obtiennent en fondant dans un creuset le mélange des métaux, sous une couche de poussier de charbon qui prévient l'oxydation. Le bronze destiné à la fabrication des canons, se prépare industriellement en fondant le cuivre et l'étain sur la sole d'un fourneau à réverbère.

Quand l'un des métaux qui entrent dans la composition de l'alliage est volatil, on ne l'ajoute que peu de temps avant la coulée. Dans la préparation du maillechort, on commence par fondre un mélange de cuivre et de nickel, puis on y ajoute le zinc, on remue vivement l'alliage fondu et on le coule aussitôt.

Quelquefois on réduit le mélange des oxydes à l'aide de charbon. Ce procédé était employé autrefois dans la préparation du laiton.

La formation des alliages par fusion directe des métaux constituants s'accompagne d'ordinaire d'un dégagement de chaleur. Dans certains cas, tels que la combinaison du cuivre et de l'aluminium, l'action est si vive que la masse devient incandescente (Debray). La présence d'une petite quantité de métaux étrangers modifie singulièrement les propriétés des alliages. Le mercure, le bismuth et l'étain donnent de la fusibilité, le fer et le plomb donnent de la dureté. Cette propriété a été utilisée dans l'industrie; on allie d'ordinaire une petite quantité de plomb à l'étain destiné à la vaisselle, ainsi qu'au laiton des tourneurs. La présence de l'arsenic et de l'antimoine rend d'ordinaire les alliages cassants. On sait à quel point la présence de ce dernier métal modifie les propriétés du plomb. L'étain est quelquefois employé pour donner de la ténacité.

§ 2. — AMALGAMES.

On désigne sous le nom d'amalgames les alliages du mercure avec les métaux. Ils sont généralement mêlés à un excès de mercure qu'on élimine, d'après Joule, en les soumettant à une pression énergique. On peut ainsi obtenir une série d'amalgames définis, tels que: $PtHg^2$; $AgHg^2$; $CuHg$; $FeHg$; Zn^3Hg; Pb^2Hg; $SnHg$, etc.

Propriétés.

On connaît un certain nombre d'amalgames cristallisés; de ce nombre sont les amalgames d'argent, de cuivre, d'étain. M. Moissan a obtenu un amalgame de manganèse en aiguilles. MM. Kraut et Popp ont réussi à isoler un amalgame de potassium cristallisé en cubes et en dodécaèdres rhomboïdaux, et dont la composition correspond à la formule KHg^{24}. La formation de cet amalgame, obtenu en introduisant de l'amalgame de sodium dans une solution aqueuse de

potasse ou de carbonate de potasse, présente un phénomène remarquable d'inversion des affinités relatives du potassium et du sodium; nous y reviendrons tout à l'heure. En remplaçant le carbonate de potasse par le carbonate de soude, on obtient l'amalgame de sodium $NaHg^{12}$ qui cristallise en longues aiguilles.

Les amalgames sont généralement gris ou d'un blanc d'argent. Ceux qui ne cristallisent pas, sont d'ordinaire d'une consistance butyreuse.

L'amalgame renfermant 30 parties de cuivre et 70 parties de mercure, auquel on a fait subir l'action d'une température de 350 degrés, devient assez mou, après refroidissement, pour être pétri entre les doigts. Il durcit au bout de quelque temps en devenant cristallin, et la chaleur lui fait reprendre sa plasticité première. L'amalgame de palladium possède les mêmes propriétés.

Chauffés au-dessus du point d'ébullition du mercure, les amalgames se décomposent en laissant une poudre métallique. Le fer, le manganèse et le chrome, obtenus par la distillation de leurs amalgames, sont pyrophoriques (Moissan).

Les amalgames de potassium et de sodium décomposent l'eau avec dégagement d'hydrogène. Cette propriété en a rendu l'emploi fréquent en chimie organique. M. Melsens s'en est servi dans son étude du phénomène des substitutions inverses, et MM. Wurtz et Friedel en ont fait usage comme agent hydrogénant, pour transformer les acétones et les aldéhydes en alcools.

Amalgames endothermiques et exothermiques.

H. Davy a découvert, en 1826, que le zinc amalgamé est plus électro-positif que le zinc pur. M. Regnauld a étudié comparativement les propriétés électrochimiques d'un certain nombre de métaux et de leurs amalgames. Il a trouvé que certains métaux en s'unissant au mercure deviennent électro-positifs, tandis que d'autres présentent un phénomène inverse après avoir subi l'amalgamation.

Les métaux dont les amalgames sont électro-positifs sont les suivants :

Fer,	Zinc,	Cuivre,
Nickel,	Étain,	Plomb,
Cobalt,	Antimoine,	Bismuth.

Le zinc, l'étain et le plomb sont les seuls de cette série qui se combinent directement avec le mercure, et M. Regnauld a constaté que leur amalgamation s'accompagne d'un abaissement de température.

Les métaux dont les amalgames sont plus électro-négatifs que les métaux purs, appartiennent tous à un groupe d'éléments très électro-positifs par rapport au mercure. Leur amalgamation dégage une chaleur considérable, qui peut aller jusqu'à l'incandescence pour le potassium et le sodium, et qui, d'après M. Regnauld, est encore très appréciable pour le cadmium et le thallium.

Voici la théorie que M. Regnauld propose pour l'explication de ces curieux phénomènes. Au moment de l'amalgamation d'un métal, il se produit deux actions de signe contraire : 1° un gain de chaleur correspondant à la chaleur la-

tente de fusion du métal dégagée dans l'acte d'amalgamation ; 2° une perte de chaleur correspondant à la combinaison du métal au mercure. — L'alliage sera électro-positif ou électro-négatif par rapport au métal primitif, selon que l'absorption de chaleur, correspondant au changement d'état, est supérieure ou inférieure à la chaleur dégagée dans la combinaison. Prenons comme exemples les amalgames de zinc et de cadmium.

Le premier est électro-positif et sa formation est accompagnée d'un abaissement de température ; le second est électro-négatif et sa formation est exothermique. Il est probable que les modules thermo-chimiques du zinc et du cadmium sont très voisins ; mais leurs chaleurs latentes de fusion présentent un écart considérable. On a, en effet, d'après Person :

	Chaleur latente de fusion.
	Cal
Zinc	28,13
Cadmium	13,66
Différence	14,47

Ainsi l'amalgame de zinc est électro-positif, parce que la différence entre ses chaleurs de liquéfaction et de combustion est négative ; tandis que celui de cadmium est électro-négatif, parce que la différence entre ces deux effets correspond à un excès thermique.

Pour le fer, le nickel et le cobalt, le phénomène de l'amalgamation correspond à une absorption de chaleur telle, qu'on ne peut les combiner au mercure sans l'intervention d'une affinité étrangère. Si l'on calcule, en effet, leurs chaleurs latentes de fusion, d'après la relation établie par Person entre la chaleur latente, le coefficient d'élasticité et la densité des métaux, on trouve :

	Chaleur latente de fusion.
	Cal
Fer	64,171
Nickel	55,397
Cobalt	51,633

Les chaleurs de fusion de l'étain ($14^{Cal},252$) et du plomb ($5^{Cal},369$) sont très peu élevées ; il semble donc, d'après la théorie, que leurs amalgames devraient être électro-négatifs. L'expérience montre pourtant qu'il n'en est pas ainsi. Mais cette contradiction n'est qu'apparente ; ces métaux, en se combinant au mercure, ne dégagent qu'une quantité de chaleur insignifiante, et le phénomène total doit, par suite, correspondre à une absorption de chaleur, ainsi que M. Regnauld l'a vérifié.

Ces expériences ont été complétées par M. Phipson. Il s'est surtout attaché à l'étude des amalgames dont la formation directe est accompagnée d'un abaissement de température. Le froid le plus intense qu'il ait observé correspond à l'amalgame provenant du mélange de 207 grammes de plomb, 118 d'étain, 284 de bismuth et 1617 de mercure. On constate un abaissement de température de 27 degrés, et l'humidité de l'atmosphère vient se condenser sur les

parois du vase où l'on opère le mélange. C'est le bismuth qui paraît jouer le principal rôle dans le phénomène par suite de la quantité considérable de chaleur qu'il absorbe au moment de sa liquéfaction.

Constitution des amalgames.

M. Berthelot a entrepris l'étude des amalgames alcalins au point de vue thermique. Il a déterminé les chaleurs d'amalgamation des métaux alcalins, en décomposant les amalgames par l'eau pure et par l'acide chlorhydrique étendu.

Il a trouvé que la décomposition par l'eau d'une quantité d'amalgame contenant un équivalent de métal dissous, dégage :

1° Amalgame de sodium à 10 p. 100 traité par l'eau.... $+ 32^{Cal},6$
2° Amalgame de potassium à 7 p. 100 traité par l'eau.. $+ 27,0$

L'action de l'acide chlorhydrique, dans les mêmes conditions, a donné :

1° Amalgame de sodium à 10 p. 100 .... $+ 46^{Cal},5$
2° Amalgame de potassium à 7 p. 100................ $+ 41,5$

En retranchant de ces nombres la chaleur dégagée par la combinaison de l'acide chlorhydrique avec la potasse et la soude étendue, soit $13^{Cal},7$, on obtient la chaleur que dégagerait la décomposition de l'amalgame par l'eau pure. La différence entre cette quantité et la chaleur dégagée par l'action des métaux alcalins sur l'eau, représente la chaleur de formation des amalgames alcalins.

$$Na + 2Hg = Hg^2Na \text{ dégage } + 10^{Cal},3$$
$$K + 5Hg = Hg^5K \text{ dégage } + 20,3$$

Ces nombres sont du même ordre de grandeur que la chaleur d'oxydation du cuivre et du mercure. Ils rendent compte de la facilité avec laquelle on isole les métaux alcalins à l'état d'amalgames, au moyen de la pile.

L'aptitude hydrogénante des amalgames alcalins résulte également des nombres cités plus haut; car ils dégagent respectivement $32^{Cal},8$ et $27^{Cal},5$ de plus que ne ferait l'hydrogène libre. Il convient, dans le cas des aldéhydes, d'ajouter à cet excès thermique le dégagement de chaleur constaté par M. Berthelot dans l'union de ces composés organiques avec les alcalis. Ces considérations écartent définitivement la conception métaphysique de l'*état naissant*, invoquée autrefois par les chimistes pour expliquer l'exaltation apparente des affinités de l'hydrogène et d'autres corps simples dans une foule de réactions. Tout s'explique par la plus grande quantité de chaleur dégagée.

L'amalgame cristallisé $Hg^{24}K$, dissous dans l'acide chlorhydrique étendu, dégage $+27^{Cal},5$; tandis que l'amalgame liquide $Hg^{115}K$, obtenu en dissolvant l'amalgame cristallisé dans quatre fois son poids de mercure, dégage $+35^{Cal},8$. La dissolution de l'amalgame défini $Hg^{24}K$ absorbe donc $-8^{Cal},3$. Ce nombre

est de l'ordre de grandeur de la chaleur de dissolution des hydrates salins; M. Berthelot fait remarquer qu'il est voisin de la chaleur de fusion du mercure contenu dans l'amalgame défini, de même que, pour les hydrates salins riches en eau, la chaleur de dissolution représente à peu près la chaleur de fusion de l'eau de cristallisation.

Le même amalgame défini, dissous dans 20 parties de mercure, absorbe —9 calories, nombre sensiblement égal au précédent. On voit donc « que la dissolution des amalgames définis, dans une quantité considérable et croissante de mercure, absorbe une quantité de chaleur qui tend à devenir sensiblement constante, quand la proportion du dissolvant est assez grande ».

Quand on mesure la chaleur de formation des amalgames alcalins dans lesquels les rapports équivalents des deux métaux varient respectivement depuis $Hg^{115}K$ jusqu'à $Hg^{2,9}K$, et depuis $Hg^{50}Na$ jusqu'à $Hg^{2,07}Na$, on trouve que cette quantité augmente d'abord, puis passe par un maximum, pour diminuer ensuite.

Le maximum correspond à l'amalgame cristallisé $Hg^{24}K$ étudié par M. Crookewitt et MM. Kraut et Popp. La chaleur de formation de cet amalgame, rapportée au mercure solide, est de $27_{Cal},5$. La chaleur d'oxydation du potassium dans cet amalgame se trouve, par suite, considérablement abaissée; elle n'est plus que de 48 calories, nombre voisin de la chaleur d'oxydation du manganèse.

L'étude attentive des valeurs obtenues pour les amalgames de composition différente, prouve qu'il existe plusieurs amalgames définis distincts.

Les amalgames de sodium donnent des résultats analogues. L'étude de leurs chaleurs de formation démontre l'existence de nombreux amalgames définis. Le maximum thermique ($18^{Cal},2$ à partir du mercure solide) correspond à l'amalgame cristallisé $Hg^{12}Na$ de MM. Krant et Popp; la chaleur d'oxydation du sodium dans cet amalgame se trouve réduite à $+56$ calories.

M. Berthelot, par l'emploi d'une méthode nouvelle dont la description ne peut trouver place ici (1), a mis en lumière l'existence d'amalgames définis, dont la formation, à partir du mercure solide, est représentée par les nombres suivants:

	Cal
$Hg^{24} + K$ dégage..........	$+ 27,5$
$Hg^{12} + K$.................	$+ 27,1$
$Hg^{12} + Na$................	$+ 18,2$
$Hg^{8} + Na$.............. ..	18,8
$Hg^{7} + Na^{2}$...............	$14,0 \times 2$

On peut conclure de ces nombres que « l'addition du mercure solide aux amalgames contenant déjà plusieurs équivalents de ce métal dégage des quantités de chaleur faibles ou nulles; précisément comme l'addition de l'eau solide aux hydrates salins, qui renferment déjà plusieurs équivalents d'eau... C'est là un nouveau rapprochement entre les hydrates salins et les hydrates métalliques ».

On voit encore que la chaleur de formation des amalgames de potassium

(1) Voy. le mémoire original, *Ann. de chim. et de phys.* (5), t. XVIII, p. 451.

très riches en mercure l'emporte sur celle des amalgames correspondants du sodium ; la différence est $8^{Cal},6$ pour $Hg^{12}K$ comparé à $Hg^{12}Na$, tandis que la chaleur d'oxydation du potassium, ne dépasse, en sens inverse, celle du sodium que de $+4^{Cal},7$. La chaleur d'oxydation de l'amalgame défini de potassium $Hg^{24}K$ n'est donc plus que de 48 calories, celle de l'amalgame de sodium $Hg^{12}Na$ atteignant encore 56 calories. Il en résulte que « *les affinités relatives des deux métaux alcalins libres pour l'oxygène sont interverties dans leurs amalgames* », et cela par suite de la perte d'énergie plus grande subie par le potassium dans la formation de l'amalgame.

Ce remarquable résultat des expériences de M. Berthelot, explique un fait singulier découvert par MM. Kraut et Popp, à savoir que l'amalgame de sodium, au contact de la potasse en dissolution, déplace à la longue le potassium d'une façon complète, en donnant naissance à l'amalgame cristallisé $Hg^{24}K$. Nous verrons plus loin, à l'occasion des déplacements inverses des éléments halogènes, un nouvel exemple de l'explication par les principes de la thermochimie, du phénomène des renversements des réactions, considéré jusque-là comme une anomalie.

Préparation des amalgames.

Les amalgames de la plupart des métaux s'obtiennent directement. De ce nombre sont les amalgames de potassium, de sodium, de cuivre, de cadmium, de zinc, etc.

Les amalgames du fer, du nickel, du cobalt, du manganèse, du platine ont été obtenus indirectement, à l'aide d'artifices particuliers.

1° Schoebein les prépare en agitant vivement la dissolution du chlorure du métal avec de l'amalgame de sodium pâteux ; une partie du sodium se décompose, en donnant de l'hydrogène et de la soude qui décompose une certaine quantité du chlorure, le restant de l'amalgame alcalin donne du chlorure de sodium et l'amalgame cherché. On maintient celui-ci pendant quelque temps sous l'eau bouillante, pour le débarrasser complètement du sodium. Schoebein a obtenu par cette méthode les amalgames de fer et de manganèse.

2° Damour a préparé les amalgames de cobalt et de nickel en traitant une dissolution de chlorure, sursaturée d'ammoniaque, par l'amalgame de zinc. On se débarrasse de l'excès de zinc par l'acide sulfurique étendu.

3° M. Cailletet est parvenu à réaliser l'amalgamation du fer, du platine, de l'aluminium en les agitant avec de l'amalgame ammoniacal. L'amalgame de sodium produit le même effet, mais l'intervention de l'eau est nécessaire à l'accomplissement du phénomène.

M. Cailletet attribue l'amalgamation dans ces circonstances à l'action de l'hydrogène naissant. L'expérience suivante vient à l'appui de sa manière de voir :

En plongeant dans un vase contenant du mercure et de l'eau acidulée, les deux électrodes en platine d'une pile, de façon que la lame négative baigne dans le mercure, on voit la lame de platine s'amalgamer aussitôt que le dégagement d'hydrogène commence. Le même effet se produit quand on décompose, dans un

voltamètre, de l'eau acidulée par l'acide azotique, et qu'on y verse quelques gouttes d'azotate de mercure.

4° M. Moissan obtient ces amalgames par l'électrolyse d'une dissolution concentrée de chlorure, en présence d'une électrode négative en mercure. Il se dégage du chlore, et l'eau est décomposée. Cette méthode permet d'obtenir les amalgames de manganèse, de nickel et de cobalt dans un grand état de pureté; elle avait déjà été employée par Joule, pour la production d'amalgames cristallisés de plomb et de cuivre.

§ 3. — HYDRURES.

Les métaux peuvent former avec l'hydrogène de véritables combinaisons analogues aux hydrures d'arsenic et d'antimoine.

C'est à M. Wurtz qu'est due la découverte du premier représentant de cette famille curieuse.

En chauffant doucement une dissolution d'acide hypophosphoreux avec une quantité équivalente de sulfate de cuivre en solution concentrée, il a obtenu un précipité brun-kermès d'hydrure Cu^2H. Ce composé est très instable; l'action du vide lui fait perdre de l'hydrogène. Il donne une vive effervescence au contact de l'acide chlorhydrique, et le volume d'hydrogène mis en liberté est double de celui qu'on recueille par l'action de la chaleur sur l'hydrure. Ce phénomène, considéré autrefois comme constituant une anomalie, s'explique aujourd'hui; M. Berthelot a montré, en effet, que cette réaction est exothermique et s'accomplit avec un dégagement de $+ 7^{Cal},9$. L'hydrure est formé lui-même avec absorption de $- 8^{Cal},7$, et sa destruction s'accompagne par suite d'un dégagement de chaleur correspondant. Ajoutons que l'hydrure obtenu par le procédé de M. Wurtz contient souvent des impuretés (1).

Wanklyn et Carius, par l'action du zinc-éthyle sur l'iodure ferreux, ont obtenu une poudre noire, dégageant du fer sous l'action de la chaleur, de l'eau ou de l'acide chlorhydrique, et qu'ils considèrent comme un hydrure, FeH^2.

A côté de la série de ces hydrures, dont le seul représentant bien connu est l'hydrure de cuivre de M. Wurtz, vient s'en placer une autre qui comprend le palladium, le potassium et le sodium hydrogénés. Ces nouveaux composés, dont la composition a été fixée par les travaux de MM. Troost et Hautefeuille, ont pour formule générale R^2H.

Graham, qui a découvert la remarquable propriété de l'*occlusion* de l'hydrogène par le palladium, avait d'abord pensé que c'était là une sorte de dissolution du gaz dans le métal. Plus tard, il crut reconnaître que le palladium forme un véritable alliage avec l'hydrogène, alliage pour lequel il proposa la formule PdH, qui ne s'accorde pas avec la quantité d'hydrogène fixée par le métal.

Graham appuyait son opinion sur les propriétés physiques du nouvel alliage:

1° La densité du palladium diminue considérablement à la suite de l'absorp-

(1) *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, t. LXXXIX, p. 1005.

tion de l'hydrogène, ainsi qu'on peut s'en rendre compte par l'allongement d'un fil de palladium attaché au pôle négatif d'un voltamètre.

2° La ténacité d'un fil de palladium étant représentée par 100, elle n'est plus que 81,29 quand on l'a chargé d'hydrogène.

3° La conductibilité électrique du palladium est 8,10 ; la conductibilité du palladium hydrogéné est représentée par 5,9, soit une diminution de 25 pour 100. Ce résultat est conforme à ce qu'on a observé pour les alliages en général.

4° Le palladium a été classé par Faraday au nombre des corps *paramagnétiques*. D'après les expériences de Graham, le palladium hydrogéné est sensiblement magnétique. Il semble donc que l'hydrogène combiné aux métaux, l'*hydrogénium*, comme propose de le nommer le savant anglais, doive être rangé dans la classe des métaux vraiment magnétiques. L'hydrogénium diffère en outre de l'hydrogène par ses propriétés chimiques : ainsi, l'alliage de palladium précipite le mercure d'une dissolution de chlorure mercurique ; il réduit les sels de peroxyde de fer, et, au contact du chlore dans l'obscurité, forme de l'acide chlorydrique. Les propriétés de l'hydrogène semblent donc exaltées quand il est associé au palladium.

MM. Troost et Hautefeuille ont confirmé les vues de Graham, relativement à la combinaison de l'hydrogène et du palladium ; mais ils ont montré que la véritable formule de ce composé est Pd^2H. Leur méthode est basée sur l'étude des tensions de dissociation. Les gaz dissous mécaniquement dans les solides se dégagent, comme on sait, sous l'action de la chaleur, avec des tensions variables selon l'état de saturation de la matière ; tandis que, lorsqu'ils sont combinés à un solide, leur décomposition est limitée par une tension de dissociation constante pour une même température.

Or, quand on chauffe le palladium hydrogéné vers 100 degrés, la pression ne devient constante qu'au moment où le métal ne contient plus que 500 volumes de gaz, ce qui correspond à 1/2 équivalent d'hydrogène pour 1 équivalent de palladium. Cette combinaison, une fois formée, peut dissoudre du gaz hydrogène en quantité variable, selon son état d'agrégation.

La même méthode a permis à MM. Troost et Hautefeuille de déterminer la composition des hydrures, obtenus en chauffant le potassium et le sodium dans une atmosphère d'hydrogène, à des températures comprises entre 200 et 400 degrés. Ils ont pour formule K^2H et Na^2H. Ils ressemblent, par leur éclat, à l'amalgame d'argent.

Cet aspect métallique des métaux hydrogénés les rapproche des alliages, et conduit à envisager l'hydrogène comme un métal. Graham avait même cru pouvoir déduire la densité de l'hydrogénium des densités comparées du palladium pur et du métal hydrogéné, dans l'hypothèse que la combinaison de ces deux éléments s'accomplit sans contraction. Il avait trouvé, de cette façon, que la densité de l'hydrogénium est 0,733. Mais le savant anglais n'avait pu mesurer directement cette densité, par suite du dégagement continu du gaz dissous dans l'alliage ; il avait dû recourir à une méthode indirecte, basée sur l'allongement d'un fil de palladium quand on le sature d'hydrogène. MM. Troost et Hautefeuille, ayant réussi à obtenir le composé défini Pd^2H, qui ne perd pas

d'hydrogène à la température ordinaire, ont pris sa densité rigoureuse ; ils en ont déduit, en acceptant l'hypothèse de Graham sur l'absence de contraction des éléments combinés, que la densité de l'hydrogénium est représentée par le nombre 0,62. Cette valeur concorde avec le nombre 0,63 qu'on déduit de la densité du sodium hydrogéné : cette densité de l'hydrogène métallique est très voisine de celle du lithium (0,59).

Le volume atomique de l'hydrogène déduit des densités de ces alliages est d'environ 1,6 ; c'est le plus faible de tous ceux des corps connus.

CHAPITRE III

OXYDES

§ 1er. — ISOMÉRIE.

Un certain nombre d'oxydes présentent les phénomènes d'isomérie que nous avons signalés plus haut dans l'étude des métaux. On a constaté depuis longtemps que l'acide antimonieux, le peroxyde de fer, l'oxyde de chrome, etc., chauffés à une certaine température, deviennent tout à coup incandescents. Les oxydes ainsi modifiés sont beaucoup plus denses, leur couleur est plus foncée, et ils sont plus difficilement attaquables par les acides.

Dans ces derniers temps, M. Moissan a publié sur cette question un travail important, dont voici les principaux résultats :

L'oxyde de fer magnétique Fe^3O^4, obtenu par réduction du sesquioxyde à l'aide de l'hydrogène ou de l'oxyde de carbone à une température qui ne dépasse pas 500 degrés, possède des propriétés distinctes de l'oxyde magnétique obtenu à haute température. Chauffé au rouge sombre, au contact de l'air, il devient incandescent et passe à l'état de sesquioxyde rouge. Sa densité est de 4,86, il est facilement attaquable par l'acide azotique concentré. Au contraire, l'oxyde magnétique, obtenu en calcinant fortement à l'air le sesquioxyde de fer, a une densité de 5 à 5,09 ; il est à peu près inattaquable par l'acide azotique concentré bouillant, et ne se transforme pas en sesquioxyde par une calcination prolongée à l'air.

L'oxyde magnétique obtenu à basse température prend toutes les propriétés de l'oxyde obtenu par la calcination du sesquioxyde, quand on le chauffe au rouge blanc dans un courant d'azote.

Ainsi, l'existence de deux modifications isomériques d'oxyde de fer magnétique se trouve nettement établie, et il suffit d'une simple élévation de température pour passer de l'une à l'autre.

M. Moissan a démontré de même l'existence de deux variétés d'oxyde de fer pyrophorique.

Le protoxyde de fer obtenu vers 600 degrés, soit par réduction de sesquioxyde à l'aide de l'hydrogène, soit par calcination de l'oxalate, est noir, pyrophorique. Le résidu de sa combustion spontanée est du sesquioxyde de fer. Il s'oxyde avec incandescence, soit en présence de l'acide nitrique, soit dans une atmosphère de protoxyde ou de bioxyde d'azote. Il déplace l'ammoniaque de ses combinaisons et décompose l'eau à la température ordinaire.

Le protoxyde de fer obtenu par M. Debray, à une température de 1000 degrés, n'est pas pyrophorique, il donne de l'oxyde magnétique quand on le calcine à l'air, et ne décompose pas l'eau à 100 degrés.

Il suffit d'ailleurs de chauffer l'oxyde de fer pyrophorique à la température de la fusion de l'argent, dans un courant d'azote, pour lui faire perdre ses propriétés et prendre celles de l'oxyde de M. Debray.

Il y a plus, la variété pyrophorique de protoxyde de fer peut se transformer, quand on l'oxyde avec ménagement en la chauffant au rouge sombre dans un courant d'acide carbonique, en oxyde magnétique correspondant à la variété qu'on obtient par réduction du sesquioxyde à 500 degrés.

Au contraire, en chauffant sur une lame de platine le protoxyde de fer préparé à 1000 degrés, on retombe sur l'oxyde magnétique stable aux hautes températures.

On voit donc que les deux variétés de protoxyde de fer peuvent fournir par leur combustion des variétés correspondantes d'oxyde magnétique.

L'inaltérabilité de l'oxyde magnétique s'explique aisément par les considérations thermiques. Il est probable, en effet, que la variété d'oxyde de fer magnétique obtenue à 350 degrés, dégage, en passant à l'état d'oxyde salin stable, une quantité de chaleur supérieure à celle qui représente l'énergie perdue dans sa transformation en sesquioxyde. De là la grande stabilité de l'oxyde magnétique et son inaptitude à repasser à l'état de sesquioxyde.

M. Moissan a constaté des phénomènes d'isomérie semblables pour les oxydes des divers métaux de la famille du fer.

Le bioxyde de manganèse, chauffé à 280 degrés dans un courant d'hydrogène, se réduit tout à coup en donnant du protoxyde de manganèse de couleur verte, absorbant l'oxygène avec une extrême facilité.

Si l'on opère la réduction à 140 degrés, il devient incandescent quand on le projette dans l'air. Le protoxyde obtenu par M. Sainte-Claire Deville à haute température, n'est pas pyrophorique, et présente une fixité complète à la température ordinaire.

En réduisant le bioxyde de manganèse à 230 degrés, on obtient du sesquioxyde, puis de l'oxyde salin Mn^3O^4, qui diffère de l'oxyde rouge obtenu à haute température en ce que, par une calcination modérée à l'air, il se transforme en sesquioxyde Mn^2O^3.

Ce sesquioxyde donne à son tour de l'oxyde salin Mn^3O^4, stable aux hautes températures, incapable d'absorber de l'oxygène par une calcination prolongée en présence de l'air. On retrouve donc pour l'oxyde rouge de manganèse les deux variétés déjà signalées à propos de l'oxyde de fer magnétique.

Le sesquioxyde de nickel, réduit par l'hydrogène à 200 degrés, donne une poudre verte de protoxyde de nickel très faiblement oxydable, soit au contact de l'air, à la température ordinaire, soit en présence des acides. Chauffé entre 350 et 440 degrés, cet oxyde se transforme en une poudre noirâtre, renfermant des oxydes supérieurs, et qu'une température de 600 degrés ramène à l'état de protoxyde stable.

Le protoxyde de cobalt, obtenu par réduction à basse température, s'oxyde très

facilement en se transformant en sesquioxyde. A une température plus élevée, ce dernier passe à l'état d'oxyde magnétique, qui revient lui-même à l'état de protoxyde stable, quand on le calcine très fortement avec le chalumeau à gaz.

Le sesquioxyde de chrome présente, suivant la température à laquelle il a été obtenu, des différences bien plus profondes que les diverses variétés d'oxyde de fer précédemment examinées.

Le sesquioxyde de chrome fortement calciné ne subit aucune modification, quand on le chauffe à 440 degrés dans un courant d'hydrogène sulfuré, de chlore sec, de vapeur de brome ou d'oxygène.

Le sesquioxyde obtenu en calcinant modérément l'hydrate au rouge sombre, dans un gaz inerte, se comporte tout différemment. Chauffé à 440 degrés dans un courant d'hydrogène sulfuré humide, il donne naissance au sulfure Cr^2S^3. Quand on le calcine au contact de l'air, à une température relativement basse, il donne une poudre de couleur foncée, dont la composition est voisine de CrO^2. Ce bioxyde offre beaucoup d'analogie avec le bioxyde de manganèse; il donne un dégagement de chlore quand on le chauffe avec de l'acide chlorhydrique; soumis à la calcination, il dégage de l'oxygène et reproduit le sesquioxyde de Cr^2O^3.

Le sesquioxyde non calciné, chauffé à 440 degrés dans un courant de chlore sec, donne du chlorure de chrome Cr^2Cl^3. Si, dans cette expérience, on emploie du chlore humide, on constate la formation d'abondantes vapeurs d'acide chlorochromique. La formation d'acide chlorochromique est due à la décomposition que subit la vapeur d'eau en présence du chlore à 440 degrés.

On voit combien les deux sesquioxydes se comportent différemment en présence des agents chimiques. L'oxyde de chrome est donc de tous les oxydes des métaux de la famille du fer, celui qui présente les états isomériques les plus nettement définis.

Les précipités fournis par l'alumine, l'oxyde de chrome, l'hydrate ferrique, présentent des phénomènes analogues de condensation moléculaire. M. Berthelot a surtout étudié les curieuses modifications de l'hydrate ferrique découvertes par Péan de Saint-Gilles.

Quand on abandonne pendant deux mois à elle-même une liqueur renfermant un demi-équivalent d'acétate ferrique par litre, on observe la formation d'un abondant précipité jaune. La liqueur, qui au début dégageait $+8^{Cal},76$ quand on la traitait par la potasse, en dégage $+10,39$ quand on la neutralise par le même réactif, ce qui correspond à la précipitation de la moitié de l'hydrate ferrique; après dix-huit mois, elle en dégage $12^{Cal},80$, nombre qui est presque égal à la chaleur de neutralisation de l'acide acétique; la décomposition est donc à ce moment à peu près complète. La plus grande partie de l'hydrate ferrique ainsi séparé reste en pseudo-dissolution dans la liqueur, et a perdu la propriété de se recombiner à l'acide acétique libre; quelquefois il se dépose à la longue, et, dans tous les cas, il suffit pour le précipiter d'ajouter à la liqueur de la potasse, un sel soluble, ou même un peu d'acide sulfurique libre. Une fois précipité, cet oxyde de fer

éprouve une série de déshydratations et de transformations successives, accusées par un dégagement de chaleur.

En chauffant une dissolution d'acétate ferrique, on obtient des résultats analogues. On peut arriver à évaporer tout l'acide acétique et on obtient finalement une pseudo-dissolution d'hydrate ferrique.

Les déterminations thermiques montrent que la séparation entre l'acide et l'oxyde est à peu près complète dans la liqueur soumise à l'action de la chaleur, avant même que l'acide ait été éliminé par la distillation. Par refroidissement, ils tendent à se recombiner à la longue; mais, avant que cette réaction ait eu le temps de s'accomplir, la solution se décompose lentement d'elle-même. La solution d'acétate ferrique, chauffée à 100 degrés, puis refroidie, donne, quand on l'additionne de sulfate de potasse ou d'acide sulfurique, un précipité d'hydrate ferrique plus rouge et plus compact que celui qui se sépare par l'action du temps, au sein de la dissolution non chauffée.

Ce qui prouve bien que l'hydrate ferrique coagulé a subi une condensation moléculaire, c'est qu'il est insoluble dans les acides, même par un contact prolongé.

L'énumération des nombreuses modifications isomériques qu'on vient de rappeler est loin d'avoir épuisé ce sujet. La plupart des oxydes paraissent, en effet, susceptibles d'affecter un grand nombre d'états allotropiques, dont la description nous entraînerait à des développements trop considérables. Nous nous contenterons de citer, en terminant, deux nouveaux exemples, fournis par les oxydes d'étain et de plomb.

M. Fremy a découvert que l'hydrate de protoxyde d'étain, soumis à l'ébullition avec une dissolution de potasse, se transforme en cristaux noirs de protoxyde d'étain anhydre. Chauffé à 250 degrés, cet oxyde noir décrépite, augmente de volume, et se transforme en paillettes de couleur olive, modification qu'on obtient d'ailleurs directement en faisant bouillir l'hydrate avec de l'ammoniaque. Enfin, par l'évaporation rapide de l'eau mère, contenant en suspension le protoxyde précipité d'une dissolution de chlorure stanneux par l'ammoniaque, il se forme une troisième modification de l'oxyde d'étain anhydre, sous la forme d'une poudre vermillon.

Récemment, M. Ditte a obtenu l'oxyde de plomb anhydre, sous des apparences très diverses, en chauffant l'hydrate avec des solutions alcalines de plus en plus concentrées. « Ce corps est susceptible de prendre toutes les nuances, depuis le jaune très peu foncé jusqu'au vert presque noir, en passant par toutes les teintes intermédiaires... Soumis à l'action de la chaleur, tous ces cristaux éprouvent des modifications analogues; leur teinte se fonce et, par refroidissement, tous prennent la même couleur jaune de soufre, en même temps que leur densité s'accroît. » Par l'action d'une solution froide et saturée de potasse sur l'hydrate en suspension dans très peu d'eau, M. Ditte a obtenu des cristaux roses d'oxyde de plomb anhydre. « En définitive, l'oxyde anhydre paraît offrir deux formes limites: 1° dans l'une, il est rouge cristallisé en cubes; 2° dans l'autre, il est sous forme de lames, affectant l'apparence d'un losange allongé... L'oxyde de plomb garde donc la trace profonde des circonstances dans lesquelles il a pris naissance. »

§ 2. — PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

Densité. Volume atomique. — Les oxydes ont une densité supérieure à celle de l'eau; aussi les oxydes alcalins sont-ils plus lourds que les métaux générateurs. Les oxydes des métaux lourds présentent au contraire une densité très faible en comparaison de celle du métal dont ils dérivent. Il en résulte que, si l'on série ces oxydes d'après la loi périodique, les relations entre les grandeurs des volumes atomiques des oxydes seront toutes différentes des relations correspondantes entre les éléments. On s'en rendra compte par le tableau suivant, où se trouvent inscrits les volumes atomiques des peroxydes ordonnancés d'après la loi périodique :

VOLUME SPÉCIFIQUE DES OXYDES SUPÉRIEURS (1).

GROUPES	I	II	III	IV	V	VI	VII
SÉRIES	$1/2R^2O$	$1/2R^2O^2$	$1/2R^2O^3$	$1/2R^2O^4$	$1/2R^2O^5$	$1/2R^2O^6$	$1/2R^2O^7$
1 2	H 9,8 7 Li	» 8 Gl	» 19 Bo	» 46? C	» Az	» O	» Fl
3 4	Na 11 17 K	Mg 12 18 Ca	Al 13 18 Se	Si 23 20 Ti	Ph 30 26 Va	S 41 37 Cr	Cl Mn
5 6	Cu 12 (21) Rb	Zn 14 22 Sr	Ga (17) 23 Y	» (23) 25 Zn	As 31 30 Nb	Se 33 Mo	Br »
7 8	Ag 14 (25) Cs	Cd 16 28 Ba	In 19 25 La	Sn 22 26 Ce	Sb 42 35 Di	Te (37) Th	I »
9 10	» »	» »	» 22 Yb	» (27) »	» 31 Ta	» 36 Tu	» »
11 12	Au 18 »	Hg 19 »	Tl (24) »	Pb 27 27 Th	Bi 42 »	? Ng 56 U	» »

Couleur. — Les oxydes alcalins ou alcalino-terreux sont blancs; parmi les métaux des autres groupes, il en est un certain nombre de colorés. Le sesquioxyde de fer est rouge-brique, le sesquioxyde de chrome est d'un beau vert, les oxydes de plomb présentent des colorations diverses variant du jaune au brun,

(1) Les nombres de ce tableau, emprunté à un travail de M. Bohuslar Brauner sur les métaux de la cérite, sont rapportés aux poids atomiques.

suivant leur degré d'oxydation. Le protoxyde de cuivre est rouge cochenille, le bioxyde est noir.

La couleur de l'oxyde est souvent variable, suivant les circonstances de sa préparation. Ainsi l'oxyde de mercure, obtenu par la calcination de l'azotate ou par l'oxydation de métal chauffé à l'air, est rouge ; tandis que l'oxyde préparé en précipitant la dissolution d'un sel mercurique par un alcali, est jaune.

Il y a souvent une grande différence entre la teinte des oxydes anhydres et celle des hydrates correspondants. L'hydrate de cuivre récemment précipité est bleu, mais il noircit dès qu'on le chauffe, en perdant de l'eau. L'hydrate de protoxyde de nickel est vert-pomme, celui de cobalt est rose ; la calcination les transforme en oxydes anhydres d'un gris-verdâtre.

Fusibilité. Volatilité. — Un certain nombre d'oxydes, indécomposables par la chaleur, fondent à une température relativement basse ; tels sont la litharge, l'oxyde de bismuth. Les autres ne fondent qu'aux températures les plus hautes des fourneaux. L'alumine, la baryte et l'oxyde de chrome ne se liquéfient que dans la flamme du chalumeau à gaz oxhydrique.

Enfin, la chaux et la magnésie se montrent absolument réfractaires.

Un grand nombre d'oxydes, infusibles au rouge, se dissolvent dans la litharge fondue. Cette curieuse propriété reçoit une application journalière dans l'essai des alliages d'argent par la voie sèche, opération connue sous le nom de *coupellation.*

Les seuls oxydes volatils sont l'acide osmique, l'acide molybdique et l'oxyde d'antimoine.

Solubilité. — La solubilité des oxydes, très grande dans les alcalis, décroît dans les bases alcalino-terreuses. La strontiane et la baryte sont assez solubles. La chaux l'est beaucoup moins, et la magnésie l'est extrêmement peu.

Les oxydes de plomb et d'argent se dissolvent dans l'eau en quantités presque impondérables, mais assez cependant pour bleuir le papier de tournesol.

Chaleurs spécifiques. — MM. Regnault et Wœstyn ont montré que la chaleur spécifique des composés est égale à la somme des chaleurs spécifiques des éléments, toutes les fois que les corps composants et composés ont le même état physique. Mais il n'en est pas de même pour les composés binaires, formés par l'union d'un métal avec un corps gazeux à la température ordinaire.

Dans le tableau suivant, emprunté à la *Mécanique chimique* de M. Berthelot, on trouvera, en regard du nombre expérimental, l'excès de ce nombre sur la chaleur spécifique du métal. En supposant que cet excès représente la chaleur spécifique de l'oxygène solide, on trouve qu'elle est beaucoup plus faible que le nombre 6,4 exigé par la loi de Dulong et Petit. Le désaccord est flagrant, à moins d'admettre pour la chaleur spécifique moléculaire de l'oxygène solide une valeur moitié moindre que celle du soufre.

CHALEURS SPÉCIFIQUES DES OXYDES MÉTALLIQUES.

FORMULES	ÉQUIVALENTS	CHALEUR SPÉCIFIQUE RAPPORTÉE AU POIDS ÉQUIVALENT TROUVÉ	EXCÈS SUR LA CHALEUR SPÉCIFIQUE DU MÉTAL	CHALEUR SPÉCIFIQUE RAPPORTÉE A L'UNITÉ DE POIDS
MgO...........	20	4,9 à 5,5	1,9 à 2,5	0,244 ; 0,276
MnO...........	35,5	5,6	2,3	0,157
MnO^2.........	43,3	6,9	1,8 × 2	0,159
NiO............	37,4	5,9	2,7	0,159
ZnO...........	40,6	5,1 à 5,4	2,0 à 2,4	0,125 ; 0,132
PbO...........	111,5	5,7 à 6,1	2,5 à 2,9	0,051 ; 0,055
Pb^3O^4.........	342,5	20,9	2,8 × 4	0,061
CuO...........	39,7	5,1 à 5,7	2,1 à 2,7	0,142 ; 0,128 ; 0,137
Cu^2O.........	71,4	7,6 à 7,9	1,6 à 1,9	0,107 ; 0,111
HgO...........	108	5,2 à 5,7	2,1 à 2,5	0,052 ; 0,053 ; 0,049
HO...........	9	4,5	»	0,504
Al^2O^3 (saph.)....	51,4	10,1 à 11,3	(1,4 à 1,8) × 3	0,197 ; 0,217
Fe^2O^3..........	80	12,3 à 13,4	(2,0 à 2,3) × 3	0,167 ; 0,169 ; 0,154
Fe^3O^4 (ox. m.)...	116	18,1 à 19,5	(2,1 à 2,5) × 4	0,168 ; 0,164 ; 0,156
Cr^2O^3..........	76,2	13,5 à 14,9	»	0,180 ; 0,196 ; 0,177
BiO^3..........	234	14,2	2,6 × 3	0,0605
SbO^3..........	146	13,1	2,3 × 3	0,090
AsO^3..........	99	12,7	2,2 × 3	0,128
BO^3...........	35	8,3	1,8 × 3	0,237
SiO^4...........	60	11,2 à 11,5	(2,2 à 2,3) × 4	0,191 ; 0,186
SnO^2...........	75	6,7 à 7,0	(1,7 à 1,9) × 2	0,093 ; 0,093 ; 0,089
TiO^2.........	41	6,5 à 7,0	»	0,171 ; 0,159
MoO^4..........	72	9,5 à 11,1	(2,0 à 2,5) × 3	0,132 ; 0,154 ?
WO^3..........	116	9,3 à 10,3	(2,1 à 2,4) × 3	0,080 ; 0,089 ?

§ 3. — PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

Chaleurs de formation. — Nous reproduisons, dans les deux tableaux ci-dessous, les chaleurs de formation des oxydes métalliques, telles qu'elles résultent des expériences de M. Thomsen. Les chaleurs de dissolution ont été déterminées par M. Berthelot. On a fait subir aux nombres de M. Thomsen les corrections indiquées par M. Berthelot (1).

FORMATION DES OXYDES MÉTALLIQUES.

NOMS	COMPOSANTS	ÉQUIVALENTS	CHALEUR DÉGAGÉE	
			ÉTAT SOLIDE	ÉTAT LIQUIDE
Protoxyde de manganèse (hydraté)	$Mn + O$	35,5	+ 47,4	»
Bioxyde de manganèse (hydraté)	$Mn + O^2$	43,5	+ 58,1	»
Acide permanganique (dissous)	$Mn^2 + O^7 + HO$	120	»	+ 89
Acide chromique	Cr^2O^3 *hydr.* $+ O^3$	79	+ 6,2 ou 2,1 × 3	»
Protoxyde de fer (hydraté)	$Fe + O$	36	+ 34,5	»
Peroxyde de fer (hydraté)	$Fe^2 + O^3$	80	+ 95,6 ou + 31,9 × 3	» »
Oxyde de nickel (hydraté)	$Ni + O$	37,5	+ 30,7	»
Sesquioxyde de nickel (hydraté)	$Ni^2 + O^3$	83	+ 61,1	»
Oxyde de cobalt (hydraté)	$CO + O$	37,5	+ 32,0	»
Sesquioxyde de cobalt (hydraté)	$Co^2 + O^3$	83	+ 75,3	»
Oxyde d'or (hydraté)	$Au^2 + O^3$	221	— 5,6	»
Oxyde de zinc — anhydre	$Zn + O$	40,5	+ 43,2	»
Oxyde de zinc — hydraté	$Zn + O + HO$	49,5	+ 41,8	»
Oxyde de cadmium (hydraté)	$Cd + O$	64	+ 33,2	»
Oxyde de plomb — anhydre	$Pb + O$	111,5	+ 25,5	»
Oxyde de plomb — hydraté	$Pb + O + HO$	120,5	+ 26,7	»
Oxyde de thallium — anhydre	$Th + O$	212	+ 21,5	+ 20,0
Oxyde de thallium	$Th + O + HO$	221	+ 23,1	+ 20,0
Oxyde de thallium — hydraté	$Th + H + O^2$	221	+ 57,6	+ 54,5
Peroxyde de thallium (hydraté)	$Th + O^3 + 3HO$	255	+ 41,7	»
Peroxyde de cuivre	$Cu^2 + O$	71,4	+ 21,0	»
Bioxyde de cuivre — anhydre	$Cu + O$	39,7	+ 19,2	»
Bioxyde de cuivre — hydraté	$Cu + O + HO$	48,7	+ 19,0	»
Protoxyde d'étain (hydraté)	$Sn + O$	67	+ 34,9	»
Bioxyde d'étain (hydraté)	$Sn + O^2$	75	+ 67,9	»
Protoxyde de mercure	$Hg^2 + O$	208	+ 21,1	»
Bioxyde de mercure (jaune)	$Hg + O$	108	+ 15,5	»
Oxyde d'argent	$Ag + O$	116	+ 3,5	»
Protoxyde de platine	$Pt + O$	107	+ 7,5	»
Protoxde de palladium (hydraté)	$Pd + O$	61	+ 11,3	»
Bioxyde de palladium (hydraté)	$Pd + O^2$	69	+ 15,2	»
Oxyde de bismuth	$Bi + O^3$	234	+ 19,8	»
Oxyde antimonique	$Sb + O^4$	154	+ 124,3	»

(1) *Mécanique chimique*, t. I, p. 376 et 377.

FORMATION DES OXYDES MÉTALLIQUES.

NOMS	COMPOSANTS	ÉQUIVALENTS	CHALEUR DÉGAGÉE	
			ÉTAT SOLIDE	ÉTAT DISSOUS
Potasse	K + O + HO	56,1	+ 69,8	+ 82,3
	K + H + O²		+ 104,3	+ 116,8
Soude	Na + O + HO	40	+ 67,8	+ 77,6
	Na + H + O²		+ 102,3	+ 112,1
Lithine	Li + O + HO	24	»	+ 83,3
	Li + H + O²			+ 117,8
Ammoniaque	Az + H³ + 2 HO	35	»	+ 35,2
	Az + H⁵ + O²			+ 104,2
Chaux	Ca + O	28	+ 60,0	+ 75,05
	Ca + O + HO	37	+ 73,5	+ 75,05
	Ca + H + O²	37	+ 108,0	+ 109,55
Strontiane	Sr + O	51,8	+ 65,7	+ 79,1
	Sr + O + HO	60,8	+ 74,3	+ 79,1
	Sr + H + O²	60,8	+ 108,8	+ 113,6
Baryte	Ba + O	76,5	»	»
Bioxyde de baryum (Berthelot)	BaO + O	84,5	+ 6,05	»
Magnésie	Mg + O + HO	29	+ 74,9	»
	Mg + H + O²		+ 109,4	»
Alumine	Al² + O³ + 3 HO	78,4	195,8 ou	»
			65,3 × 3	»

Les chaleurs de formation des oxydes de calcium et de strontium sont presque identiques ; il en est de même pour les oxydes de nickel, de cobalt et de fer, ainsi que pour les oxydes de plomb et de thallium.

La chaleur dégagée dans la formation des deux oxydes d'étain est proportionnelle à la quantité d'oxygène fixée. Il n'en est plus de même pour les autres métaux qui se combinent à l'oxygène en proportions multiples. Soit par exemple les divers oxydes de fer ; on a :

Fe combiné avec O dégage	....	+ 34,5
—	$O^{1\,1/3}$	+ 44,8
—	$O^{1\,1/2}$	+ 47,8

La chaleur dégagée croît avec la quantité d'oxygène fixée sur un poids donné de fer, mais l'accroissement n'est pas proportionnel au poids de l'oxygène, car

O = 8 gr. fixé sur le fer pour former le protoxyde (hydraté) dégage .... + 34,5
O = 8 gr. fixé sur le protoxyde pour former l'oxyde magnétique, dégage .... + 31,0
O = 8 gr. fixé sur l'oxyde magnétique pour former le peroxyde (hydraté), dégage .... + 17,8

On peut encore déduire de ces nombres la chaleur dégagée par l'union directe du fer avec 1 équivalent d'oxygène pour donner les divers oxydes. On trouve que :

O fixé par le fer en formant le protoxyde (hydraté) dégage........	+ 34,5
O fixé par le fer en formant l'oxyde magnétique dégage............	+ 33,6
O fixé par le fer en formant le peroxde (hydraté) dégage..........	+ 31,9

« La chaleur dégagée va donc en décroissant, pour une même dose d'oxygène fixée, lorsqu'on passe du protoxyde à l'oxyde magnétique, puis au peroxyde » (1). (Berthelot.)

Cette relation présente un caractère général. M. Berthelot a découvert, en effet, que, dans la plupart des composés formés en proportions multiples, la chaleur dégagée va en décroissant à mesure que l'un des éléments s'accumule (2).

Action de la chaleur. — Les oxydes des métaux classés par Thénard dans la dernière section, sont seuls réductibles par la chaleur. Les autres sont indécomposables ou, du moins, ne perdent qu'une portion de leur oxygène. Dans ce dernier cas, ils sont ramenés à l'état d'oxyde inférieur, et cet oxyde est le même que celui qui prend naissance quand on calcine le métal à l'air. Ainsi, le bioxyde de baryum, chauffé au rouge, se décompose en baryte et oxygène, le bioxyde de manganèse se transforme, dans les mêmes conditions, en oxyde salin Mn^3O^4. L'acide chromique donne du sesquioxyde de chrome, le sesquioxyde de nickel donne du protoxyde, et le minium revient à l'état de massicot dès qu'on le chauffe au-dessus de 500 degrés.

Enfin, certains oxydes peuvent subir, sous l'action de la chaleur, des transformations isomériques à la suite desquelles on remarque des modifications plus ou moins profondes de leurs propriétés (voy. plus haut, p. 105).

La formation des oxydes étant exothermique, leur décomposition par la chaleur doit, par suite, donner lieu à des phénomènes de dissociation.

L'étude de la décomposition de l'oxyde de cuivre noir CuO a été reprise, à ce point de vue, par MM. Debray et Joannis.

Ces savants ont reconnu qu'il ne se forme pas d'oxyde intermédiaire, contrairement aux assertions de MM. Favré et Maumené. En réalité, la tension de dissociation est constante, pour une même température, tant que l'oxyde n'a pas perdu la moitié de son oxygène, en se transformant intégralement en oxydule Cu^2O.

Ce dédoublement du protoxyde est d'une grande netteté. Pendant le refroidissement, la réabsorption de l'oxygène est totale, si la chaleur a été insuffisante pour déterminer la fusion de l'oxyde.

Si, au contraire, on porte l'oxyde à une température suffisante pour le liquéfier, le dégagement de gaz s'arrête dès que sa tension a atteint une valeur déter-

(1) *Ann. de chim. et de phys.*, 5e sér., t. XXIII, p. 122.
(2) *Mécanique chimique*, t. I, p. 346, 358, 363, etc., et *Ann. de chim. et de phys.*, 5e série, t. XXI, p. 388.

minée. Mais cette tension diminue rapidement si l'on enlève le gaz à mesure qu'il se forme ; phénomène qui rappelle celui de la dissolution d'un gaz dans un liquide. Quand on interrompt l'expérience avant la décomposition complète de CuO, et qu'on laisse refroidir l'appareil, la pression diminue progressivement jusqu'au moment de la solidification ; elle se relève alors brusquement, pour diminuer ensuite régulièrement. MM. Debray et Joannis expliquent cette anomalie en admettant que la tension de dissociation de l'oxyde CuO diminue, à mesure que la proportion d'oxydule s'accroît dans le mélange fondu, de même que la tension de vapeur d'un liquide volatil décroît quand on le mêle à un liquide plus fixe. La dissolution de CuO dans Cu^2O fondu amoindrirait ainsi la tension de dissociation du premier de ces composés, bien qu'il ne puisse contracter de combinaison avec le second. Au moment de la solidification du mélange, l'oxyde noir reprendrait sa tension normale de dissociation ; de là l'augmentation brusque de pression.

Action de l'électricité. — A la suite de la mémorable expérience de Davy sur la décomposition de la potasse par la pile, les chimistes ont cherché à généraliser cette méthode de décomposition. Tous les oxydes métalliques, soumis à l'action d'un courant électrique suffisamment énergique, sont réduits en oxygène et en métal ; il n'y a d'exception que pour l'alumine et les oxydes terreux.

Action de l'oxygène. — Les oxydes d'un degré d'oxydation inférieur à celui qui présente le maximum de stabilité, absorbent de l'oxygène quand on les calcine à l'air. Quelques variétés d'oxydes, préparés par réduction des sesquioxydes à basse température, sont pyrophoriques, les uns à froid, comme le protoxyde de fer, les autres quand on les chauffe faiblement, comme le protoxyde de manganèse. Ainsi, le sesquioxyde de fer non pyrophorique, calciné à l'air, se transforme en oxyde magnétique. Le protoxyde pyrophorique donne d'abord du sesquioxyde, qui, à 1500 degrés, se transforme en oxyde salin. Enfin, l'oxyde magnétique obtenu au-dessous de 500 degrés, donne successivement, par la calcination, du sesquioxyde de fer et de l'oxyde magnétique stable aux plus hautes températures (Moissan).

Le protoxyde de cobalt obtenu par précipitation, donne par calcination, d'abord de l'oxyde salin, qui se transforme de nouveau en protoxyde sous l'action du chalumeau à gaz (Moissan).

Il arrive quelquefois que l'oxyde inférieur, bien que plus stable que le peroxyde correspondant, puisse se suroxyder à une température peu élevée ; l'oxyde supérieur ainsi formé se détruit ensuite par l'action d'une chaleur plus intense. On peut citer comme exemples la baryte et le protoxyde de plomb qui se transforment respectivement en bioxyde de baryum et en minium quand on les chauffe légèrement à l'air ; au rouge, ces composés sont ramenés à l'état de protoxydes.

Remarquons que l'oxydation du protoxyde de baryum correspond à un phénomène exothermique ; sa formation de BaO^2 depuis la baryte et l'oxygène dégage $+6^{Cal},05$. La réaction inverse qui s'accomplit à une température plus haute, ab-

sorbe donc une quantité de chaleur équivalente; c'est une véritable dissociation, comparable à celle de l'eau et de l'acide carbonique.

Les oxydes hydratés sont capables de se suroxyder à froid en présence de l'air, tels les protoxydes de fer, de manganèse, d'étain. C'est encore là un phénomène exothermique, d'après les mesures de M. Thomsen (voy. p. 112).

Il en est de même quand les carbonates de protoxyde de fer et de protoxyde de manganèse, dissous dans l'eau à la faveur d'un excès d'acide carbonique, se suroxydent en perdant leur acide carbonique. C'est à une action de ce genre que MM. Boussingault et Dieulafait attribuent la formation naturelle du bioxyde de manganèse. M. Berthelot a montré que ces réactions sont d'accord avec les théories thermiques. L'union du protoxyde de manganèse avec l'acide carbonique dégage en effet $+6^{Cal},8$ et son union avec l'oxygène libre, pour former du bioxyde, dégage $+10^{Cal},7$. Le déplacement de l'acide carbonique par l'oxygène correspond, par suite, à la différence entre ces deux valeurs, soit $+3^{Cal},9$. On trouve de même que la décomposition du carbonate de fer par l'oxygène dégage +11 calories ou +7 calories, suivant que la quantité d'oxygène fixée correspond à la formation du sesquioxyde ou de l'oxyde magnétique. Ce déplacement de l'acide carbonique par l'oxygène ne peut se produire avec le carbonate de baryte, parce que l'union de la base avec l'acide carbonique dégage +28 calories, tandis que la combinaison de l'oxygène à la base, avec formation de bioxyde, n'en dégage que +6,0. La décomposition du bioxyde de baryum par l'acide carbonique s'accomplit, au contraire, avec une grande facilité.

Action de l'hydrogène. — L'hydrogène réduit au rouge sombre tous les oxydes métalliques dont la formation dégage moins de 30 à 35 calories. De ce nombre sont les oxydes de plomb, de cuivre, de thallium. Les oxydes dont la chaleur de formation est à peu près égale à celle de l'eau, donnent lieu à des équilibres qui, d'après M. Berthelot, paraissent correspondre à un état de dissociation de ces oxydes. Les expériences de M. Moissan sur la réduction du sesquioxyde de fer s'accordent parfaitement avec cette manière de voir. Ce composé, chauffé à 350 degrés dans un courant d'hydrogène, donne de l'oxyde magnétique qui, à 500 degrés, se transforme avec dégagement de vapeur d'eau en protoxyde. Ce n'est que vers 600 à 700 degrés qu'on peut obtenir le fer métallique, et à la condition d'opérer dans un courant d'hydrogène rapide. Les chaleurs de formation des trois oxydes de fer (+34,5; +33,6; +31,9), à partir d'un même poids d'oxygène, étant fort voisines de celle de l'eau solide, il en résulte que l'hydrogène devra ramener successivement le sesquioxyde à l'état d'oxyde salin, puis de protoxyde dont la formation correspond au plus grand dégagement de chaleur. Mais pour rendre un compte exact de la réduction du protoxyde de fer, il faudrait connaître la chaleur de formation des oxydes anhydres, ainsi que les chaleurs spécifiques de ces oxydes et de la vapeur d'eau entre zéro et 600 degrés (1).

Sainte-Claire Deville, en chauffant de l'oxyde de fer magnétique, en présence

(1) Berthelot, *Ann. de chim. et de phys.*, 5e sér., t. XXIII, p. 122

d'hydrogène, dans un tube relié à un manomètre, a constaté l'absorption progressive du gaz et la formation correspondante de vapeur d'eau. Il a obtenu les résultats suivants :

Température de l'oxyde de fer.	Température de l'eau.	Tension de l'hydrogène humide.	Tension de l'hydrogène sec.	Oxyde de fer employé.	Oxygène enlevé à l'oxyde de fer.
—	—	—	—	—	—
degrés.	degrés.	mm.	mm.	gr.	gr.
860	0	17,4	12,8	9,78	0,56
	15	35,9	23,2		
1040	0	13,0	9,4	14,55	0,38
	15	30,0	17,3		
1600	0	10,0	5,4	20	19mg

Ainsi, l'absorption d'une faible quantité d'hydrogène par une grande quantité d'oxyde de fer obéit aux mêmes lois qui président à la formation de l'hydrogène, quand on met une faible quantité d'eau en présence d'une grande quantité de fer.

L'action de l'hydrogène sur l'oxyde de zinc donne lieu à des phénomènes curieux qui ont été signalés par H. Deville. Si l'on chauffe peu à peu, à une température très élevée, de l'oxyde de zinc dans un courant lent d'hydrogène pur, l'oxyde de zinc se déplace et forme, dans les parties moins chauffées du tube, des cadmies artificielles en cristaux volumineux. Quand on opère, au contraire, dans un courant rapide, on obtient du zinc métallique. Dans le premier cas, la volatilisation de l'oxyde de zinc n'est qu'apparente ; l'eau d'abord formée se recombine au zinc métallique en vapeurs, pour donner naissance à de l'oxyde qui se dépose dans les parties plus froides de l'appareil. Quand le courant gazeux est très rapide, le refroidissement brusque du mélange de vapeurs empêche la réaction inverse de se produire, du moins d'une façon notable.

Ce phénomène rappelle l'action réciproque de l'oxyde de carbone et du sodium, qui ne peuvent coexister qu'au rouge-cerise, et donnent naissance à de la soude et à du charbon dès que la température tombe au rouge sombre. Dans ce cas encore, on évite cette recomposition par un refroidissement brusque des matières ; H. Deville a constaté que le rendement en métal alcalin s'accroît notablement, si on remplace le charbon de bois par la houille dans le mélange qui sert à sa préparation ; dans ces conditions, il se dégage une grande quantité de produits gazeux qui entraînent rapidement le métal en vapeur hors de la zone dangereuse.

Action du carbone. — Le carbone exerce sur les oxydes une action réductrice beaucoup plus marquée que l'hydrogène. Si l'oxyde est facile à réduire, il se forme de l'acide carbonique ; c'est ce qui arrive pour l'oxyde de cuivre. Si, au contraire, la réduction exige qu'on calcine au rouge blanc le mélange d'oxyde et de charbon, il ne se dégage que de l'oxyde de carbone, par suite de l'action bien connue qu'exerce le charbon en excès, à haute température, sur l'acide carbonique d'abord formé.

La facilité avec laquelle le charbon réduit la plupart des oxydes, s'explique

par la grande quantité de chaleur dégagée dans la formation de l'oxyde de carbone. Les seuls oxydes qui résistent à son action tels que la magnésie, l'alumine et quelques oxydes terreux sont précisément ceux dont la chaleur de formation est la plus considérable. Arrêtons-nous un instant sur la question de la réduction de l'alumine par le charbon; on va voir pourquoi cette méthode est absolument impraticable.

Deux équivalents d'aluminium en se combinant avec trois équivalents d'oxygène dégagent $195^{Cal},5$. Pour que le carbone pût réduire cet oxyde, il faudrait que son union avec l'oxygène dégageât au moins une quantité de chaleur équivalente. Mais on sait que la chaleur de formation de l'acide carbonique C^2O^4 n'est que de $94^{Cal},5$, et celle de l'oxyde de carbone C^2O^2 de $25^{Cal},8$.

Des deux réactions possibles :

$$2\,Al^2O^3 + 3\,C = 4\,Al + 3\,CO^2$$

ou

$$Al^2O^3 + 3\,C = 2\,Al + 3\,CO,$$

La première absorberait 250 calories et la seconde $156^{Cal},8$. Il faut donc renoncer à l'espoir de jamais préparer l'aluminium par réduction de l'oxyde à l'aide du charbon.

On peut objecter que la potasse et la soude, formées avec un dégagement de chaleur non moins considérable, sont réductibles à la température de nos foyers, et que la chaux, la baryte et la strontiane, se décomposent en présence du charbon, quand on les soumet à l'échauffement intense du chalumeau à gaz hydrogène et oxygène. Mais on peut très bien admettre qu'à la température où s'opère la réduction, l'oxyde se volatilise et que sa vapeur est partiellement dissociée en oxygène et en métal.

Le carbone n'interviendrait que pour fixer l'oxygène mis en liberté, et permettre la dissociation d'une nouvelle partie de l'oxyde ; ce phénomène serait ainsi assimilable à la décomposition apparente de la vapeur d'eau, à la chaleur blanche, en présence de certains métaux qui, en réalité, ne font que retenir l'oxygène provenant de la dissociation. Il y a plus : les travaux récents de M. Beketoff tendent à prouver que, dans le cas du sodium, la réduction est exothermique et qu'il est inutile d'invoquer le travail préliminaire de la dissociation. Le chimiste russe a trouvé que la chaleur de formation de l'oxyde NaO est égale à $50^{Cal},13$. Cet oxyde anhydre est décomposable directement par l'oxyde de carbone, conformément à l'équation :

$$2\,NaO + CO = NaCO^3 + Na.$$

Cette réaction est exothermique ; elle dégage $2^{Cal},1$ grâce à la chaleur dégagée par l'union de $CO + O$, à laquelle il faut ajouter la chaleur de combinaison de l'acide carbonique formé avec l'oxyde de sodium qui, d'après l'auteur, n'est pas moindre de $37^{Cal},64$.

Action du chlore, du brome et de l'iode. — Le chlore gazeux décompose la

plupart des oxydes à une température suffisamment élevée. Le brome exerce une action analogue. L'iode se comporte d'une façon spéciale. Dans tous les cas les phénomènes sont conformes aux prévisions thermiques, ainsi qu'on peut s'en assurer en consultant le tableau suivant dressé par M. Berthelot, où se trouvent placées en regard les quantités de chaleur dégagées par un même métal, quand il se combine à l'oxygène, au chlore, au brome ou à l'iode (1).

		O = 8	Cl = 35.5	Br = 80	I = 127
Potassium	K	< 69,8	105,0	100,4	85,4
Sodium	Na	50,1	97,3	90,7	74,2
Calcium	Ca	66,0	85,1	75,8	59,3
Strontium	Sr	65,7	92,3	84,0	voisin de 68,0
Magnésium	Mg	voisin de 74,9	75,5	voisin de 70,0	voisin de 54,0
Manganèse	Mn	voisin de 47,4	56,0	voisin de 50,0	voisin de 34,0
Fer (protosels)	Fe	voisin de 34,5	41,0	voisin de 35,0	voisin de 19,0
Zinc	Zn	43,2	48,6	43,1	30,0
Cadmium	Cd	voisin de 33,2	46,6	42,1	27,4
Plomb	Pb	25,6	42,6	38,5	26,6
Cuivre (protosels)	Cu^2	21,0	33,1	30,0	21,9
Mercure (persels)	Hg	15,5	31,4	30,4	22,4
Argent	Ag	3,5	29,2	27,7	19,7
Aluminium	2/3 Al	65,3	53,6	44,2	28,8

On reconnaît immédiatement que l'alumine doit résister à l'action des éléments halogènes. L'oxygène et le brome, dégageant à peu près la même chaleur dans leur union avec le zinc, doivent se faire équilibre vis-à-vis de ce métal.

L'iode, conformément aux observations de Gay-Lussac, déplace complètement, au rouge obscur, l'oxygène de ses combinaisons anhydres avec le potassium et le sodium. Ce fait s'accorde avec les valeurs thermiques consignées dans le tableau. Toutefois, vers 400 ou 500 degrés, on observe la réaction inverse ; à cette température, l'iodure de potassium sec absorbe l'oxygène, en formant un iodate basique et un iodure ioduré. Mais, d'après M. Berthelot, ce phénomène est dû à l'énergie complémentaire dégagée dans la transformation de l'iodure en iodate, réaction qui dégage $+ 44^{Cal},1$.

Pour le cuivre et le plomb, le signe thermique du phénomène reste indécis. C'est à cette cause qu'il faut attribuer les phénomènes d'équilibre et de dissociation constatés pour ces métaux. Ainsi, d'après Gay-Lussac, les oxydes de plomb et de bismuth sont décomposés par l'iode avec dégagement d'hydrogène, tandis que les iodures correspondants, chauffés à une température élevée dans un courant d'oxygène, dégagent de petites quantités d'iode.

La chaleur de formation des iodures d'argent et de mercure dépassant celle des oxydes correspondants d'une quantité notable, il en résulte que l'oxygène est facilement déplacé de ces oxydes par l'action de l'iode.

Action du chlore humide. — Le chlore en agissant en présence de l'eau sur

(1) *Mécanique chimique*, t. II, p. 480.

certains hydrates, tels que les protoxydes de fer et de manganèse, les fait passer à l'état de suroxydes. Dans cette réaction, le chlore décompose l'eau, en donnant de l'acide chlorhydrique et de l'oxygène qui se porte sur le protoxyde; de son côté, l'acide chlorhydrique formé dissout une partie du sesquioxyde, de sorte qu'en définitive on a un mélange d'oxyde et de chlorure au maximum.

L'action du chlore sur les lessives alcalines est bien connue. Quand la dissolution de la base est étendue, il se forme un hypochlorite et un chlorure :

$$2KO + 2Cl = KClO^2 + KCl.$$

Quand on chauffe la dissolution ou qu'elle est assez concentrée pour s'échauffer d'elle-même pendant le passage du courant gazeux, on obtient un chlorure et un chlorate :

$$6KO + 6Cl = KClO^5 + 5KCl.$$

L'oxyde de mercure en suspension dans l'eau, oxyde le chlore en se transformant en oxychlorure et en donnant de l'acide hypochloreux dissous.

C'est par un procédé analogue qu'on prépare certains peroxydes, tels que les sesquioxydes de nickel et de cobalt et l'acide bismuthique, à l'aide des hydrates d'oxydes inférieurs maintenus en suspension dans une lessive alcaline.

Action du soufre. — Tous les oxydes métalliques, à l'exception de l'oxyde de chrome, de l'alumine et des oxydes terreux, sont décomposés par le soufre.

Le produit de la réaction est un mélange de sulfate et de sulfure, toutes les fois que le sulfate est indécomposable par la chaleur. C'est ce qui a lieu pour les métaux alcalins et alcalino-terreux. La réaction peut, dans ce cas, se représenter par l'équation :

$$4BaO + 4S = 3BaS + BaSO^4.$$

Quand le sulfate est décomposable à une température élevée, comme c'est le cas pour la plupart des métaux communs (cuivre, mercure, etc.), il se forme de l'acide sulfureux et un sulfure :

$$2HgO + 3S = SO^2 + 2CuS.$$

Le plomb fait exception à cette règle, par suite de la grande stabilité de son sulfate. Les produits auxquels peut donner naissance l'oxyde de plomb chauffé avec du soufre, varient suivant les proportions du mélange. Si l'oxyde de plomb est en grand excès, on obtiendra du sulfate de plomb et du plomb métallique :

$$S + 4PbO = PbOSO^3 + 3Pb.$$

En mélangeant deux équivalents d'oxyde de plomb avec un équivalent de

soufre, il y a dégagement d'acide sulfureux et réduction de l'oxyde de plomb à l'état métallique :

$$2\,PbO + S = 2\,Pb + SO^2.$$

En aucun cas, il ne se formera de sulfure de plomb. La production de ce dernier serait en effet corrélative de la formation du sulfate de plomb, qui réagirait aussitôt sur le sulfure pour donner du plomb métallique et de l'acide sulfureux :

$$PbS + PbSO^4 = 2\,Pb + SO^2.$$

D'ailleurs, le sulfure ne peut coexister en présence de l'oxyde. Un tel mélange, soumis à la calcination, donne lieu à une double décomposition, avec dégagement d'acide sulfureux et mise en liberté de plomb métallique :

$$PbS + 2\,PbO = 3\,Pb + SO^2.$$

C'est sur l'ensemble de ces réactions qu'est fondée la métallurgie du plomb.

Quand on chauffe un oxyde hydraté de la première section avec du soufre, en présence de l'eau, il se forme un mélange d'un polysulfure et d'un hyposulfite :

$$3\,KO + 6\,S = 2\,KS^2 + KS^2O^3.$$

D'après M. Berthelot, l'hydrogène sulfuré agit sur les oxydes capables de former des sulfhydrates de sulfures, en donnant lieu au déplacement de vapeur d'eau. En présence d'un excès d'hydrogène sulfuré, les oxydes alcalins et alcalino-terreux sont intégralement transformés en sulfhydrates de sulfures.

Dans l'équation qui exprime cette réaction :

$$NaO,HO + H^2S^2 = NaS,HS + H^2O^2,$$

le second membre correspond à 117^{cal}a ndis que le premier membre n'en représente que 109,5. Le déplacement de l'eau par l'acide sulfhydrique est donc conforme aux prévisions thermiques.

Les oxydes des métaux qui ne sont pas susceptibles de former des sulfhydrates, se transforment en sulfures sous l'action de l'acide sulfhydrique, ainsi qu'on peut le vérifier pour les oxydes de plomb, de zinc, de cuivre, etc.

On a, en effet, dans le cas du zinc :

$Zn + S = ZnS$ dégage....	+ 21,5	$Zn + O = ZnO$ dégage....	+ 43,1
$H + O = HO$ *gaz*	+ 29,5	$H + S = HS$ *gaz*	+ 3,6
	+ 51,0		+ 46,7

On voit donc que c'est le premier système qui doit se former, puisque $51{,}0 > 46{,}7$.

Action du phosphore. — Le phosphore réagit sur les oxydes à la façon du soufre, en donnant un phosphure et un phosphate.

Ainsi, la chaux chauffée au rouge en présence de la vapeur de phosphore, s'y combine avec une vive incandescence en donnant un mélange de phosphure de calcium et de phosphate de chaux. Quand l'oxyde se décompose par la chaleur, comme l'oxyde de mercure ou l'oxyde d'argent, il se forme un phosphure métallique et de l'acide phosphorique libre.

En présence de l'eau, la réaction est plus complexe. Si l'oxyde appartient à la première section (potasse, chaux, baryte), il se forme un hypophosphite dissous en même temps qu'il se dégage de l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable :

$$3\,BaHO^2 + 4\,P + 6\,HO = PH^3 + 3\,PH^2BaO^4.$$

Le phosphore, abandonné pendant longtemps avec de l'oxyde de cuivre dans un tube rempli d'eau, se recouvre d'une gaine de cuivre métallique. Dans ce cas, il exerce sur l'oxyde une action réductrice.

Il est sans action sur l'alumine et les oxydes du même groupe.

Action des métaux. — Les oxydes métalliques sont généralement réduits par les métaux des groupes inférieurs. Le potassium et le sodium réduisent, par suite, la plupart des oxydes, à l'exception de l'alumine et de certains oxydes terreux; le fer et le zinc réduisent les oxydes de cuivre et de plomb.

Dans ce cas encore, ces déplacements sont réglés par le signe thermique de la réaction.

« Un métal en déplace un autre dans sa combinaison avec un troisième élément toutes les fois qu'il dégage plus de chaleur en s'unissant avec le même élément » (Berthelot).

Le fer déplace le plomb de sa combinaison avec l'oxygène, parce qu'il dégage $+ 34^{Cal},5$ en s'unissant avec un équivalent d'oxygène, tandis que la combinaison correspondante du plomb ne dégage que $+ 25^{Cal},5$.

Nous avons signalé plus haut un cas remarquable d'interversion des affinités chimiques. Le sodium amalgamé déplace le potassium de la potasse dissoute pour donner l'amalgame cristallisé $Hg^{24}K$. Mais on a vu comment ce déplacement s'explique par la perte d'énergie plus grande que subit le potassium dans la formation de son amalgame. L'écart est de $12^{Cal},6$, tandis que la chaleur d'oxydation du potassium ne dépasse celle du sodium que d'environ $4^{Cal},7$.

§ 4. — HYDRATES.

Certains oxydes s'unissent directement à l'eau, qui paraît se comporter à leur égard comme un véritable acide. Avec les oxydes du premier groupe, cette combinaison s'accomplit avec un dégagement de chaleur considérable. Les oxydes anhydres de baryum, de potassium et de sodium se combinent ainsi avec une molécule d'eau, qu'on ne peut plus en séparer par l'action de la chaleur.

Les oxydes métalliques sont susceptibles de donner des hydrates; mais on ne peut les préparer directement; pour les obtenir, on a généralement recours à la précipitation d'un sel dissous par un alcali. Ces hydrates perdent facilement leur eau à basse température. L'hydrate cuivrique est d'une instabilité telle, qu'il suffit de chauffer la liqueur dans laquelle il est en suspension pour le transformer en oxyde noir anhydre.

Les hydrates primaires des oxydes du premier groupe peuvent se combiner avec une nouvelle quantité d'eau, pour donner des hydrates secondaires. Le tableau suivant fait connaître les chaleurs de formation de ces deux groupes d'hydrates :

FORMATION DES HYDRATES BASIQUES RAPPORTÉE A L'ÉTAT SOLIDE

NOMS	COMPOSANTS	ÉQUIVALENT DU COMPOSÉ	CHALEUR DÉGAGÉE
	Hydrates primaires.		
Baryte	$BaO + HO$	85,5	+ 8,1
Strontiane	$SrO + HO$	60,8	+ 7,9
Chaux	$CaO + HO$	37	+ 6,85
Oxyde de plomb	$PbO + HO$	120	+ 0,5
Oxyde de zinc	$ZnO + HO$	49,5	— 1,4
	Hydrates secondaires.		
Potasse	$KHO^2 + H^2O^2$	74,1	+ 7,5
Id.	$KHO^2 + 2H^2O^2$	92,1	+ 9,6
Baryte	$BaHO^2 + 9HO$	166,5	+ 5,7
Strontium	$SrHO^2 + 9HO$	141,8	+ 5,9
Bioxyde de barium	$BaO^2 + 7HO$	147,5	+ 4,2

On connaît un certain nombre d'hydrates secondaires à l'état cristallisé. Tels sont l'hydrate de potasse $KHO^2 + 4HO$; celui de soude, $NaHO^2 + 3HO$; ceux de baryte $BaHO^2, 9HO$; de bioxyde de baryum $BaO^2, 7HO$.

Il résulte d'un ensemble de considérations, résumées par M. Berthelot, que les liqueurs alcalines contiennent divers hydrates définis (1).

Ainsi, d'après M. Wüllner, la diminution de la tension de vapeur émise par une dissolution saline est proportionnelle à la quantité de sel dissous; pour que cette règle puisse devenir applicable aux dissolutions de potasse, il faut admettre qu'elles renferment l'hydrate $KHO^2 + 4HO$; l'étude des tensions des dissolutions d'hydrate de soude conduit de même à admettre l'existence de l'hydrate $NaHO^2 + 3HO$.

(1) *Mécanique chimique*, t. II, p. 169.

L'étude thermique de ces dissolutions indique, d'après M. Berthelot, l'existence et la formation de plusieurs hydrates successifs. Les phénomènes de précipitation d'une solution saturée de chlorure de potassium par une dissolution concentrée de potasse, conduisent aux mêmes résultats; la précipitation cesse dès que la potasse contient plus de $6H^2O^2$ par équivalent d'alcali. Le chlorure de sodium est précipité de même par les dissolutions de soude contenant moins de $4\ H^2O^2$ par équivalent d'alcali.

L'oxyde d'argent au contact d'une dissolution étendue de chlorure de potassium donne du chlorure de potassium; si, au contraire, on chauffe du chlorure d'argent avec une solution très concentrée de potasse, il se transforme en oxyde. M. Berthelot attribue ce renversement des réactions à « l'excès d'énergie que le corps anhydre possède par rapport à son hydrate ».

La transformation de l'oxyde d'argent en chlorure dégage en effet $+\ 6^{Cal},3$, et la dilution des solutions de potasse n'en dégage que $+\ 2,4$. Pour que la réaction soit possible, il faut admettre que les liqueurs contiennent un hydrate moins avancé que celui qui correspondrait à la combinaison totale de l'eau et de l'alcali en présence.

Le changement du composé KHO^2 en $KHO^2 + 2\,H^2O^2$ dégage en effet $+\ 9^{Cal},6$; il peut, par suite, fournir par son hydratation l'énergie nécessaire à l'accomplissement du phénomène. Les liqueurs renfermant $KHO^2 + 2\,H^2O^2$ marquent la limite d'équilibre qui sépare les deux réactions inverses.

On peut expliquer, par des considérations du même ordre, les réactions qu'on observe dans la préparation des alcalis caustiques. Les carbonates alcalins en dissolution étendue sont en effet décomposés par l'hydrate de chaux, tandis que les lessives caustiques concentrées agissent en sens inverse sur le carbonate de chaux.

Les travaux de Graham sur l'acide phosphorique ayant mis en évidence l'influence de l'eau combinée sur sa capacité de saturation, M. Fremy a recherché si quelques hydrates métalliques, solubles dans les alcalis, ne doivent pas leurs propriétés acides à l'eau qu'ils retiennent.

L'éminent chimiste a constaté que l'hydrate d'oxyde de cuivre $CuO,2\,HO$ est complètement soluble dans la potasse et la soude en solution concentrée, ainsi que Proust l'avait déjà observé. Mais, si l'on porte ces dissolutions à l'ébullition, l'hydrate cuivrique se déshydrate et se précipite ; la séparation de l'eau chimiquement combinée lui fait perdre en même temps son acidité, et la solubilité dans les alcalis qui en est la conséquence.

Le sesquioxyde de chrome présente les mêmes phénomènes avec plus de netteté. L'hydrate, obtenu par précipitation à l'aide de la potasse et séché dans un courant d'air, a pour composition $Cr^2O^3,9HO$; il est entièrement soluble dans les alcalis. Cette dissolution, maintenue pendant quelques instants à l'ébullition, laisse déposer un hydrate vert de sesquioxyde de chrome correspondant à la formule $Cr^2O^3,7\,HO$. « On voit donc que l'élimination d'un seul équivalent d'eau a suffi pour modifier complètement les propriétés de l'hydrate de sesquioxyde de chrome et le rendre insoluble dans les alcalis. »

Des phénomènes analogues ont été observés par M. Fremy, avec les disso-

lutions de protoxyde d'étain dans la soude et dans la potasse. D'après M. Ditte, l'oxyde anhydre cristallisé se dépose même à froid, avec une rapidité d'autant plus grande que la solution alcaline est plus concentrée. On peut encore citer l'insolubilité des oxydes anhydres d'antimoine, de zinc, de plomb, dans les lessives alcalines, caractère qui forme un contraste frappant avec l'extrême solubilité de leurs hydrates.

Enfin, l'eau de combinaison paraît influer sur les propriétés des hydrates basiques. M. Fremy rappelle, à ce sujet, la différence bien connue entre l'hydrate de sous-oxyde de cuivre et la base anhydre. L'hydrate jaune, obtenu en décomposant le protochlorure par un carbonate alcalin, est soluble dans les acides en donnant des sels cuivreux; mais il se déshydrate bientôt au sein de l'eau en prenant une teinte rougeâtre, et, après avoir subi cette modification, il se dédouble sous l'action des acides en donnant un sel cuivrique et un dépôt de cuivre métallique.

§ 5. — CLASSIFICATION DES OXYDES.

Les oxydes sont généralement divisés en cinq classes, d'après leur action sur les bases et les acides :

1° Les oxydes basiques ;
2° Les oxydes indifférents ;
3° Les oxydes acides ;
4° Les oxydes singuliers ;
5° Les oxydes salins.

1° *Oxydes basiques.* — Ils sont caractérisés par leur propriété de s'unir aux acides pour former des sels. On les divise en *bases alcalines*, *bases alcalino-terreuses*, *bases terreuses* et *bases métalliques* proprement dites. Tous ces oxydes salifiables sont trop connus pour qu'il soit utile d'y insister.

2° *Oxydes indifférents.* — On désigne sous ce nom les oxydes qui peuvent jouer indifféremment le rôle de bases ou d'acides. De ce nombre sont l'alumine et le sesquioxyde de chrome. Ces bases, en dissolution saline, sont précipitées par une petite quantité d'alcali, mais elles se redissolvent dans un excès en donnant un aluminate ou un chromite alcalin. Les oxydes indifférents correspondent d'ordinaire à la formule R^2O^3; néanmoins, certains protoxydes jouissent de la même propriété. Ainsi le protoxyde de zinc ZnO donne des sels avec les acides, mais l'hydrate précipité se redissout dans un excès d'alcali.

3° *Oxydes acides.* — Ces oxydes peuvent s'unir aux bases pour former des sels. On connaît un grand nombre d'oxydes de ce groupe; tels sont : l'acide stannique, l'acide plombique, l'acide osmique, les acides manganique et permanganique, l'acide chromique, l'acide antimonique, les acides titanique, molybdique, tungstique, vanadique, etc.

Ces oxydes acides appartiennent tous à un type supérieur d'oxydation. Tandis

que les protoxydes sont généralement basiques, les composés plus oxygénés sont d'ordinaire des acides bien caractérisés.

C'est aux beaux travaux de M. Fremy que nous sommes redevables des progrès accomplis dans l'étude de ces composés. Il a surtout mis en lumière l'existence des ferrates, des cuprates, des stannates et des métastannates, des plombates, des antimoniates et des métaantimoniates, ainsi que des osmites.

4° *Oxydes singuliers.* — On a désigné sous ce nom un certain nombre d'oxydes que l'on considère généralement comme incapables de se combiner avec les acides et les bases. En perdant de l'oxygène ils deviennent basiques; l'un d'eux fournit des acides par l'addition d'une nouvelle proportion d'oxygène.

Les deux oxydes les plus connus de ce groupe sont le bioxyde de baryum et le peroxyde de manganèse. Traités par l'acide sulfurique, ils dégagent de l'oxygène, mais ils se comportent différemment en présence de l'acide chlorhydrique. Il y a là une anomalie apparente, qui s'explique aisément par les considérations thermiques. Il résulte, en effet, des expériences de M. Berthelot, que la réaction de l'acide chlorhydrique sur le bioxyde de baryum, réaction qui donne naissance à l'eau oxygénée, est exothermique; elle dégage + 11 calories. La formation de l'eau oxygénée, à partir du bioxyde de manganèse, correspondrait, au contraire, à une absorption de chaleur. En effet :

$$MnO^2 + HCl \textit{ étendu} = MnCl \textit{ dissous} + HO^2$$
$$\text{absorberait } -10{,}7 + 11{,}8 - 10{,}8 = -9{,}7 \textit{ calories.}$$

Il est donc inutile d'invoquer l'action mystérieuse d'un arrangement particulier des atomes, dans la molécule du bioxyde de baryum.

Il est d'ailleurs probable que cette catégorie spéciale d'*oxydes singuliers* disparaîtra de la science. Il serait plus rationnel de considérer à part, sous le nom de *peroxydes*, les bioxydes de baryum, de strontium, de calcium, de cuivre, qui sont capables de former de l'eau oxygénée, en présence de l'acide chlorhydrique.

Quant au peroxyde de manganèse, il convient de l'envisager comme un véritable oxyde *indifférent*, alternativement *salin*, *acide* et *basique*.

Son caractère salin est mis en évidence par l'action de la potasse fondue qui le dédouble en manganate et en protoxyde :

$$2MnO^2 + KO{,}HO = MnO^3{,}KO + MnO{,}HO.$$

M. Fremy insiste sur la nature spéciale de cette réaction, qui s'accomplit sans le concours d'aucun oxydant; il y voit avec raison l'indice de la complexité moléculaire de la *pyrolusite*.

Le caractère acide du bioxyde de manganèse résulte de la formation des manganites de chaux et de magnésie, dans le procédé de régénération dû à Weldon. Récemment, MM. Rousseau et Saglier ont réussi à préparer quelques manganites alcalino-terreux à l'état cristallisé; la formule générale de ces

composés est MnO^2,RO. Le peroxyde de manganèse est donc un véritable acide monobasique, et on peut l'envisager, avec M. Gorgeu, comme l'acide manganeux.

Enfin, M. Fremy, en traitant le permanganate de potasse par l'acide sulfurique, a obtenu une liqueur jaune, qui se décompose par l'eau en laissant déposer un hydrate $MnO^2,2HO$, et qui donne un précipité de sous-sulfate noir SO^3,MnO^2, quand on la sature de sulfate de potasse. Dans ces circonstances, MnO^2 se comporte comme une base faible.

D'après M. Fremy, d'autres oxydes, de la forme MO^2, posséderaient le caractère *acido-basique.* Ainsi, l'acide stannique SnO^2 peut former avec les acides sulfurique, azotique, chlorhydrique, de véritables sels, analogues aux sels à base de peroxyde de manganèse, découverts par l'éminent chimiste.

5° *Oxydes salins.* — Les oxydes acides, en s'unissant aux oxydes basiques, peuvent donner naissance à des oxydes plus complexes, qu'on désigne sous le nom d'*oxydes salins,* parce qu'ils présentent la constitution de véritables sels. Ainsi, le minium Pb^3O^4 peut être envisagé comme l'oxyde salin $PbO^2,2PbO$, formé par l'union de l'acide plombique (oxyde puce) avec le protoxyde de plomb ; cette manière de voir est confirmée par l'action de l'acide azotique, qui déplace l'oxyde puce et s'empare du protoxyde pour former un azotate de plomb.

Les principaux oxydes salins sont l'oxyde rouge de manganèse, l'oxyde de fer magnétique et le rubis spinelle. La composition du rubis spinelle ne peut être évidemment que MgO,Al^2O^3, puisqu'on ne connaît pas d'autres oxydes de ces deux métaux. Il en résulte, d'après les lois de l'isomorphisme, que l'oxyde salin de fer, qui affecte la même forme cristalline, doit avoir pour formule FeO,Fe^2O^3; et, pour les mêmes raisons, le fer chromé doit être représenté par FeO,Cr^2O^3. Quant à l'oxyde rouge de manganèse Mn^3O^4, on doit, selon toute probabilité, le considérer comme renfermant de même MnO,Mn^2O^3, et non $2\,MnO,MnO^2$, comme l'admet M. Gorgeu.

Dans nos expériences de reproduction de manganites alcalino-terreux, nous n'avons en effet obtenu que les composés RO,MnO^2, bien que nous ayons constamment opéré en présence d'un excès de terre alcaline (1).

Les idées généralement admises par les chimistes relativement à la constitution des oxydes salins sont d'accord avec les données thermiques.

M. Berthelot a mesuré la chaleur de formation de l'oxyde de fer magnétique. Il a trouvé que :

$$Fe^3 + O^4 = Fe^3O^4 \text{ dégage } + 134^{\text{Cal}},5 \text{ ou } + 33,6 \times 4.$$

En comparant les quantités de chaleur dégagées par la dissolution des trois oxydes Fe^3O^4, Fe^2O^3, FeO dans l'acide chlorhydrique, il a déterminé la chaleur de formation de la variété d'oxyde de fer magnétique, facilement attaquable par

(1) *Comptes rendus*, t. IXC, p. 139.

les acides, que M. Moissan a obtenue par réduction ménagée de sesquioxyde de fer. Il a déduit de ces expériences que :

$$\text{FeO } \textit{hydraté} + \text{Fe}^2\text{O}^3 \textit{ hydraté} = + 4^{\text{Cal}},4.$$

Ce chiffre est du même ordre de grandeur que la chaleur dégagée dans la formation des sels métalliques des acides faibles. Ainsi se trouve justifiée l'opinion d'après laquelle on envisage cette classe d'oxydes comme de véritables sels.

§ 6. — PRÉPARATION DES OXYDES.

Il existe de nombreux procédés de préparation des oxydes, les uns par la voie humide, les autres par la voie sèche.

Voie sèche. — 1° Calcination du métal à l'air ; c'est ainsi qu'on obtient les oxydes de cuivre, d'antimoine, de zinc, de plomb, etc.

2° Attaque du métal par des corps oxydants, tels que l'azotate de potasse, le chlorate de potasse, l'acide azotique, toutes les fois que l'oxyde formé ne peut se combiner avec les acides. On peut citer, comme exemples, la préparation de l'acide stannique, de l'acide antimonique, de l'acide osmique.

3° Décomposition d'un carbonate, d'un azotate, d'un oxalate ou d'un sulfate par la chaleur. La calcination des carbonates n'est applicable ni aux métaux alcalins ni aux métaux du dernier groupe, qui dans ce cas se réduisent à l'état métallique.

Les sulfates alcalins et alcalino-terreux, ainsi que les sulfates de plomb et de magnésie, résistant à l'action de la chaleur, ne peuvent davantage servir à la préparation des oxydes correspondants ; mais les sulfates des métaux lourds et terreux se décomposent à haute température, en laissant un résidu d'oxyde, propriété que M. Baubigny a récemment mise à profit pour la détermination de leurs équivalents.

Voie humide. — 1° Précipitation d'un sel métallique par un alcali (potasse, soude, ammoniaque). Les oxydes préparés par cette méthode sont généralement hydratés.

Cette double décomposition est exothermique. Ainsi, d'après M. Berthelot :

KO *étendu* précipite	MnO, dans MnCl *dissous*,	avec dégagement de	+ 1,9
—	FeO, dans FeCl *dissous*,	—	+ 3,0
—	PbO, dans AzO^6Pb *dissous*,	—	+ 6,0
—	HgO, dans HgCl *dissous*,	—	+ 4,3
—	1/3 Fe^2O^3, dans Fe^2Cl^3 *dissous*,	—	+ 7,8

2° Quand l'oxyde qu'on veut préparer est soluble dans l'eau, on chauffe une dissolution saline avec une base capable de s'emparer de l'acide en donnant un sel insoluble.

Exemples : La potasse et la soude s'obtiennent en décomposant leurs carbonates par la chaux caustique ; pour obtenir la baryte, on fait bouillir la dissolution de son sulfure avec de l'oxyde de cuivre ou de zinc, qui s'empare du soufre.

3° On obtient certains peroxydes, tels que ceux de baryum, de calcium, de cuivre, en abandonnant quelque temps leurs oxydes hydratés ou dissous au contact de l'eau oxygénée.

4° Quelques oxydes, tels que les protoxydes de manganèse, de cobalt, de nickel et le sesquioxyde de bismuth, passent à l'état de suroxydes quand on fait passer un courant de chlore dans une dissolution de potasse tenant en suspension ces oxydes à l'état d'hydrates très divisés.

Production artificielle des oxydes cristallisés.

Un grand nombre d'oxydes ont été obtenus dans les laboratoires à l'état cristallisé. On en trouvera la liste complète dans le travail de M. Bourgeois, sur la *Reproduction artificielle des minéraux* (1). Il nous suffira donc de passer rapidement en revue les principales méthodes qui ont servi à ces synthèses.

Méthode d'Ebelmen. — On sait que la plupart des sels s'obtiennent, à l'état cristallisé, par l'évaporation de leurs dissolutions aqueuses. Ebelmen a songé à reproduire ce phénomène, à des températures élevées, en employant des corps capables de dissoudre les oxydes avec lesquels on les soumet à la fusion, et de se volatiliser ensuite à une température plus haute. Les corps qu'il a employés sont : l'acide borique, le borax, l'acide phosphorique, et les phosphates alcalins.

Les aluminates naturels ont été reproduits pour la plupart à l'état cristallisé par cette méthode.

En chauffant un mélange d'alumine et de magnésie avec de l'acide borique, dans un four à porcelaine, Ebelmen a obtenu des cristaux octaédriques de spinelle, identiques aux cristaux naturels. L'addition d'un peu d'oxyde de chrome donne des cristaux roses, tandis qu'une trace d'oxyde de cobalt les colore en bleu.

Un mélange d'alumine et de glucine donne, dans les mêmes conditions, des cristaux de cymophane. Enfin cette méthode a permis de reproduire des aluminates cristallisés de fer, de manganèse, de cobalt, de chaux, de baryte, de cérite. En remplaçant l'alumine par l'oxyde de chrome, l'auteur a obtenu les chromites de magnésie et de manganèse ainsi que le fer chromé, en octaèdres noirs, ayant la dureté du produit naturel. Ebelmen a encore imaginé une autre méthode, qui consiste à précipiter les oxydes dissous dans l'acide borique à l'aide de la chaux. Il a obtenu ainsi la magnésie et les protoxydes de nickel, de cobalt, de manganèse, à l'état cristallisé.

On peut rapprocher de cette méthode par *précipitation*, l'élégant procédé qui a permis à MM. Fremy et Feil de reproduire le corindon, en déplaçant l'alumine

(1) *Encyclopédie chimique*, t. II (1er appendice).

par la silice dans l'aluminate de plomb. Ils fondent dans un creuset de terre réfractaire un mélange de poids égaux d'alumine et de minium; la silice du creuset forme du silicate de plomb, et l'alumine mise en liberté cristallise au milieu du fondant. En ajoutant au mélange d'alumine et de minium, 2 à 3 pour 100 de bichromate de potasse, on obtient des rubis; l'addition d'une petite quantité d'oxyde de cobalt donne des saphirs.

Ces cristaux ont la dureté et la densité des corindons et des rubis naturels; ils ont la forme de prismes hexagonaux.

MM. Fremy et Feil ont encore reproduit le corindon en chauffant pendant longtemps, dans un double creuset, un mélange d'alumine et de fluorure de baryum. Par double décomposition, il se forme du fluorure d'aluminium et de la baryte. Le fluorure d'aluminium se décompose sous l'action des gaz du foyer en acide fluorhydrique et en corindon. Une autre partie du fluorure d'aluminium, en présence de la baryte et de la silice du creuset, donne naissance à un silicate double d'alumine et de baryte, qui vient cristalliser dans le second creuset.

Décomposition des chlorures par l'eau. — Gay-Lussac a reproduit artificiellement l'oligiste par l'action des vapeurs d'eau, au rouge, sur le perchlorure de fer. C'est à une action de ce genre qu'il attribue la formation du fer oligiste naturel.

M. Daubrée s'est servi d'une réaction du même ordre pour obtenir l'oxyde d'étain cristallisé; il a fait passer deux courants, l'un de bichlorure d'étain, l'autre de vapeur d'eau, dans un tube chauffé au rouge. Les cristaux obtenus sont isomorphes avec ceux de l'oxyde d'étain naturel; ils se rapprochent beaucoup de ceux de la brookite. En remplaçant dans cette expérience le chlorure d'étain par le perchlorure de titane, on obtient des cristaux de brookite.

Action du fluorure d'aluminium sur les oxydes. — MM. Sainte-Claire Deville et Caron ont obtenu un grand nombre d'espèces minérales cristallisées par l'action des fluorures volatils sur les composés oxygénés fixes et volatils.

Pour préparer le corindon, ils introduisent du fluorure d'aluminium dans un creuset de charbon, au centre duquel est suspendue une petite coupelle de la même matière remplie d'acide borique. On chauffe au blanc pendant une heure.

L'acide borique et le fluorure d'aluminium réduits en vapeur réagissent, en donnant du fluorure de bore volatil et du corindon cristallisé en magnifiques lamelles hexagonales.

En ajoutant au fluorure d'aluminium un peu de fluorure de chrome, et remplaçant le creuset et la coupelle de charbon par un creuset d'alumine et une coupelle de platine, on obtient des rubis et des saphirs.

En traitant par la même méthode le sesquifluorure de fer, ces savants ont reproduit le fer oxydulé. Ils ont préparé, en outre, la zircone, la cymophane, et les oxydes cristallisés d'uranium, de titane et d'étain.

Action d'un courant lent d'acide chlorhydrique. — Nous avons vu plus haut qu'un courant rapide d'hydrogène réduit l'oxyde de zinc à l'état métallique,

tandis que par l'action d'un courant lent, le métal en vapeur se recombine à l'eau provenant de sa réduction, pour régénérer l'oxyde cristallisé, qui subit ainsi une *volatilisation apparente*. M. Sainte-Claire Deville, qui a découvert ce curieux phénomène, a obtenu des résultats analogues, en faisant agir l'acide chlorhydrique sec sur le sesquioxyde de fer chauffé au rouge. Quand le courant est rapide, le sesquioxyde de fer est transformé en sesquichlorure, avec formation abondante de vapeur d'eau. En employant un courant gazeux très lent, il ne se forme ni chlorure, ni vapeur d'eau; l'acide chlorhydrique reparaît à la sortie du tube sans avoir subi de modification apparente. Après refroidissement, on trouve le sesquioxyde amorphe transformé en fer spéculaire.

Dans cette expérience, l'acide chlorhydrique agit comme *agent minéralisateur*, et une quantité limitée de ce gaz peut minéraliser une quantité indéfinie de sesquioxyde de fer.

Au rouge, les cristaux qui se forment sont des lames rhomboïdales, tout à fait semblables au fer spéculaire des volcans.

A la température de la fusion de l'argent, on obtient des cristaux de fer oligiste, légèrement magnétiques par suite d'un dégagement de chlore qui correspond à la formation d'un peu de fer oxydulé. La transformation s'opère sur place, on ne constate pas de transport de la matière comme dans l'expérience où M. Deville obtenait les cristaux d'oxyde de zinc.

Calcination d'un mélange de sulfates métalliques et de sulfates alcalins. — Gaudin a obtenu des lamelles hexagonales de corindon, en chauffant, au chalumeau à gaz, un mélange de parties égales de sulfate de potasse et d'alun avec du charbon.

M. Debray a préparé la glucine, la magnésie, l'oxyde de nickel et la haussmannite, en calcinant un mélange de sulfates de ces oxydes et de sulfates alcalins, dans un creuset de platine. Il a obtenu des cristaux d'alumine, d'oxydule de fer et d'oxyde vert d'urane, en chauffant, à une température très élevée, les phosphates correspondants, avec trois ou quatre fois leur poids de sulfate de potasse ou de soude; après refroidissement, on trouve l'oxyde cristallisé au milieu d'une masse fondue de phosphate alcalin basique, mêlé à l'excès de sulfate.

Méthodes électro-chimiques. — M. Becquerel a préparé le protoxyde de cuivre cristallisé par le procédé suivant. On introduit du bioxyde de cuivre au fond d'un tube de verre étroit, long de 10 à 15 centimètres; on le remplit aux trois quarts d'une dissolution saturée d'azotate de cuivre, puis on y plonge une lame de cuivre, qui se trouve en contact à la fois avec l'oxyde et avec la dissolution. On scelle le tube à la lampe. La partie inférieure de la dissolution forme avec l'oxyde de cuivre de l'azotate basique; elle n'est donc plus au même degré de saturation que la dissolution supérieure, et il en résulte un couple voltaïque. C'est la dissolution saturée qui se charge d'électricité positive. La lame de cuivre, qui complète le circuit, se recouvre peu à peu de cristaux d'oxydule de cuivre. Au bout de deux ou trois ans, la dissolution est complètement décolorée; elle ne contient plus alors que de l'azotate d'ammoniaque, qui finit par cristalliser sur les parois du tube.

On n'obtient la décoloration du liquide qu'à la condition d'employer un grand excès d'oxyde cuivrique. S'il est en faible quantité, les cristaux de protoxyde qui se déposent sur la lame de cuivre s'altèrent, et la liqueur reste toujours colorée. On peut obtenir des cristaux d'oxydule en employant une dissolution de sulfate de cuivre, mais l'action est plus lente.

CHAPITRE IV

SULFURES, PHOSPHURES, CARBURES, ETC.

SULFURES

§ 1er. — PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET CHIMIQUES.

Propriétés physiques. — Les sulfures naturels ont généralement un éclat métallique. Leur couleur est très variable; elle peut différer considérablement suivant leur mode de préparation.

Ainsi, le sulfure de mercure obtenu par calcination, est d'un brun rouge; celui qu'on prépare par voie humide est noir, et il devient d'un beau rouge quand on le chauffe longtemps vers 40 degrés, en présence d'une lessive alcaline; dans cet état, il est connu sous le nom de vermillon. Le sulfure de zinc est blanc; le sulfure de manganèse est d'une couleur de chair; le sulfure d'antimoine est rouge orangé; les sulfures d'arsenic, d'étain au maximum, de cadmium sont jaunes; les sulfures de plomb, de cuivre, de bismuth, d'argent, sont noirs.

Les sulfures alcalins et alcalino-terreux sont solubles dans l'eau; tous les autres y sont insolubles.

Les sulfures du premier groupe dégagent toujours un peu d'hydrogène sulfuré, par suite d'une légère décomposition sous l'action de l'acide carbonique de l'air. L'odeur du sulfhydrate d'ammoniaque est tout à fait repoussante.

Chaleurs spécifiques. — Le tableau suivant représente les chaleurs spécifiques des sulfures; elles concordent avec la relation générale établie par Regnault et Wœstyn, et se rapprochent sensiblement de la somme des chaleurs spécifiques des composants:

CHALEURS SPÉCIFIQUES DES SULFURES

FORMULES	ÉQUIVALENTS	CHALEURS SPÉCIFIQUES RAPPORTÉES AU POIDS ÉQUIVALENT		CHALEUR SPÉCIFIQUE RAPPORTÉE A L'UNITÉ DE POIDS
FeS	44	6,0	6,0	0,136
FeS^2	60	7,6 à 7,8	8,8	0,130 ; 0,126
Fe^7S^8	324	51,8 à 49,6	45,0	0,160; 0,153
$CuFeS^2$	91,7	11,8 à 12,0	11,8	0,131 ; 0,129
CoS	45,4	5,7	5,9	0,125
NiS	45,4	5,9	6,0	0,128; 0,115
ZnS	48,6	5,6 à 6,0	5,9	0,123; 0,120
PbS	119,5	5,9 à 6,1	6,1	0,051 ; 0,049 ; 0,053
HgS	116	6,0	6,0	0,0515
SnS	75	6,3	6,1	0,0837
SnS^2	91	10,8	9,0	0,119
MoS^2	80	8,6 à 9,8	9,1	0,123; 0,107
AgS	124	9,3	8,9	0,075
Cu^2S	79,4	9,6	8,8	0,121
BiS^3	258	15,5	15,0	0,060
SbS^3	170	14,3 à 15,4	14,7	0,084 ; 0,091

Chaleurs de formation. — Elles ont été mesurées par MM. Berthelot, Thomsen et Sabatier.

FORMATION DES SULFURES MÉTALLIQUES

NOMS	COMPOSANTS	ÉQUIVALENTS	CHALEUR DÉGAGÉE LE COMPOSÉ ÉTANT	
			SOLIDE	DISSOUS
Sulfure de potassium	K + S	55,1	52,1 à 51,3	+ 56,3
— de sodium	Na + S	39	44,1	+ 51,6
— d'ammonium	Az + H^4 + S	34	»	+ 42,9
— de lithium	Li + S	23	»	+ 57,6
— de strontium	Sr + S	59,8	+ 49,6	+ 53,0
— de magnésium	Mg + S	28	+ 39,8	»
— de calcium	Ca + S	36	+ 46,0	+ 48,0
— d'aluminium	Al + S^3	76	+ 62,2	»
— de manganèse	Mn + S	43,5	+ 22,6	»
— de fer	Fe + S	44	+ 11,9	»
— de zinc	Zn + S	72	+ 21,5	»
— de cadmium	Cd + S	45,5	+ 17,0	»
— de cobalt	Co + S	45,5	+ 10,9	»
— de nickel	Ni + S	48,5	+ 9,7	»
— de plomb	Pb + S	119,5	+ 8,9	»
— de cuivre (1)	Cu + S	47,5	+ 5,1	»
— de mercure	Hg + S	116	+ 9,9	»
— d'argent	Ag + S	124	+ 1,5	»

(1) D'après M. Thomsen, ce sulfure précipité serait un mélange d'un sous-sulfure avec du sulfure libre.

On voit, à l'inspection de ce tableau, que les chaleurs de formation des sulfures de calcium et de strontium sont très voisines ; il en est de même pour les sulfures de cobalt, de nickel et de fer (Berthelot).

M. Sabatier a déterminé les chaleurs de formation des sulfhydrates de sulfures de potassium et de sodium, ainsi que des polysulfures de potassium, de sodium et d'ammonium. Il a trouvé :

	Équivalent.	Chaleur dégagée.
$K + HS + S$	72	+ 64,0
$Na + HS + S$	56	+ 55,7
$K + S^4$	103	+ 58,3
$Na + S^4$	87	+ 49,2
$AzH^3 + HS + S^3$	82	+ 20,0
$AzH^3 + HS + S^4$	98	+ 20,2
$AzH^3 + HS + S^7$	162	+ 20,3
$HS + S^n$	$17 + 16n$	— 2,65
$KS + HS$	72	+ 9,5 à 10,4
$NaS + HS$	56	+ 9,3
$KS + S^3$	103	+ 6,2
$NaS + S^3$	87	+ 5,1

Action de la chaleur. — Un certain nombre de sulfures sont volatils sans décomposition. Tels sont ceux d'arsenic, de mercure, de cadmium, d'étain. Les sulfures des métaux précieux sont réduits par la chaleur à l'état métallique ; toutefois, le sulfure de l'argent fait exception. Il y a donc une certaine corrélation, au point de vue de l'action de la chaleur, entre les sulfures et les oxydes correspondants ; mais on remarque que les sulfures présentent d'ordinaire une stabilité plus grande.

Quelques sulfures métalliques sont ramenés par la chaleur à un degré de sulfuration inférieur. Ainsi, le bisulfure d'étain se transforme en protosulfure, le pentasulfure d'antimoine en trisulfure, et la pyrite martiale perd la moitié de son soufre.

Action du soufre. — Le soufre, fondu avec les protosulfures, les transforme en polysulfures. Les sulfures complexes auxquels peuvent ainsi donner naissance les sulfures alcalins sont très nombreux ; c'est ainsi qu'on a préparé cinq sulfures de potassium différents.

Action de l'oxygène sec. — Au point de vue de la façon dont ils se comportent quand on les chauffe en présence de l'oxygène sec, les sulfures peuvent se diviser en trois groupes distincts :

1° Les sulfures alcalins et alcalino-terreux, ainsi que le sulfure de magnésium, se transforment en sulfates, d'après l'équation :

$$MS + 4O = MSO^4.$$

Quand le sulfure est très divisé, comme le sulfure qu'on obtient en calcinant

un mélange intime de sulfate de potasse et de noir de fumée, il s'enflamme au contact de l'air (pyrophore de Gay-Lussac).

2° Les sulfures des métaux ordinaires (fer, cuivre, plomb) donnent, au rouge sombre, un mélange de sulfate et d'oxyde, et il se dégage de l'acide sulfureux. A une température plus haute, on n'obtient que de l'oxyde et de l'acide sulfureux.

3° Les sulfures des métaux précieux se transforment en métal et en acide sulfureux, par suite de la décomposition que subissent leurs sulfates sous l'action de la chaleur. Le sulfure d'argent donne d'abord du sulfate, qui se détruit, au rouge blanc, en laissant un résidu d'argent métallique.

Action de l'oxygène humide. — L'oxygène agit à froid sur les sulfures humides, en les transformant en sulfates. C'est là un phénomène qu'on observe fréquemment en analyse, quand on lave, à l'eau aérée, les sulfures métalliques obtenus par précipitation ; avec le cuivre, l'action est assez marquée pour que les eaux de lavage prennent une teinte bleue ; aussi recommande-t-on d'employer pour cette opération de l'eau contenant de l'acide sulfhydrique en dissolution. Cette oxydation spontanée des sulfures se réalise quelquefois sur une grande échelle dans les houillères qui contiennent une pyrite blanche très divisée ; la chaleur dégagée suffit quelquefois à enflammer les gisements de houille.

L'air atmosphérique agit sur les solutions de sulfures alcalins et alcalino-terreux, à la fois par son oxygène et son acide carbonique, en donnant d'abord un bisulfure, qui se transforme plus tard en hyposulfite. On peut exprimer par les deux équations suivantes ces deux transformations successives, dans le cas du sulfure de baryum :

$$2\mathrm{BaS} + \mathrm{CO^2} + \mathrm{O} = \mathrm{BaS^2} + \mathrm{BoOCO^2}$$
$$\mathrm{BaS^2} + 3\mathrm{O} = \mathrm{BaS^2O^2}$$

Les marcs de soude, renfermant du sulfure de calcium, subissent une oxydation analogue quand on les expose à l'air. Il s'y produit en outre du sulfhydrate de sulfure, et des polysulfures dont la formation est due aux réactions suivantes (Schaffner) :

$$\mathrm{CaS} + \mathrm{CO^2} + \mathrm{HO} = \mathrm{CaOCO^2} + \mathrm{HS}$$
$$\mathrm{HS} + \mathrm{O} = \mathrm{HO} + \mathrm{S}$$
$$\mathrm{CaS} + \mathrm{HS} = \mathrm{CaS,HS}$$
$$\mathrm{CaS} + \mathrm{S}^x = \mathrm{CaS}^{x+1}$$
$$\mathrm{CaS}^x + \mathrm{O^3} = \mathrm{CaO,S^2O^2} + \mathrm{S}^{x-2}$$

Les eaux sulfureuses naturelles ne tardent pas à verdir au contact de l'air, par suite de la formation d'un polysulfure, sous la double influence de l'air et de l'acide carbonique. Mais, quand elles contiennent de l'acide silicique, l'action est plus complexe ; en présence de cet acide, le sulfure de sodium se décompose rapidement en attirant l'oxygène de l'air ; il se forme ainsi un silicate alcalin, tandis que le soufre mis en liberté reste en suspension dans le liquide. Les eaux

de Bagnères, de Luchon et d'Aix, qui contiennent une proportion notable de silice libre, ne tardent pas à louchir et à blanchir dans les baignoires, par suite de la précipitation du soufre. Sous l'action de l'acide silicique, elles dégagent en outre de l'acide sulfhydrique qui, subissant à l'air une combustion incomplète, donne naissance à des dépôts de soufre, à la partie supérieure des conduites et des réservoirs.

Cette action de l'acide silicique peut amener la disparition totale des sulfures dans les eaux minérales. Cette action se produit même quelquefois dans les nappes souterraines ; les sources qui sont dans ce cas renferment alors les produits de l'oxydation des sulfures, et notamment des hyposulfites et des sulfates. On leur a donné le nom d'*eaux sulfureuses dégénérées*.

Action du chlore. — La chaleur de formation des chlorures dépassant d'ordinaire celle des sulfures correspondants, il en résulte que le chlore doit attaquer tous les sulfures. C'est ce qui a lieu, en effet ; à une température peu élevée, il se produit généralement un sulfure et du chlorure de soufre :

$$MS + 2Cl = MCl + ClS.$$

Quand on fait agir le chlore sur un sulfure alcalin ou alcalino-terreux dissous, le chlorure de soufre étant décomposable par l'eau, on n'obtient plus qu'un chlorure et un dépôt de soufre.

Action de l'hydrogène. — L'hydrogène réduit à une assez basse température quelques sulfures des trois dernières sections (antimoine, mercure), en donnant du métal réduit et de l'hydrogène sulfuré :

$$MS + H = M + HS.$$

Action du charbon. — Le charbon, chauffé avec quelques sulfures capables de se dédoubler, au rouge, en soufre et en protosulfure, donne naissance à du sulfure de carbone. C'est ce qui a lieu pour la pyrite :

$$2FeS^2 + C = 2FeS + CS^2.$$

Action des métaux. — Un métal en déplace un autre de sa combinaison avec le soufre, toutes les fois que la chaleur de formation de son sulfure est prépondérante. Nous rangeons ci-dessous les principaux sulfures dans l'ordre décroissant de leurs affinités pour le soufre ; le métal correspondant à chacun d'eux peut déplacer celui des sulfures suivants :

Sulfure de cuivre,
— de fer,
— d'étain,
— de zinc,
— de plomb,
— d'argent,
— d'antimoine.

§ 2. — ACTION DES ACIDES. SULFHYDRATES.

L'acide sulfhydrique donne avec les sulfures alcalins des sulfhydrates de sulfures qu'on peut obtenir à l'état cristallisé. Dans ces composés, l'acide sulfhydrique paraît jouer le même rôle que l'eau dans les hydrates d'oxydes.

M. Thomsen a mesuré la chaleur dégagée dans la réaction des bases sur l'acide sulfhydrique.

Quand on ajoute un équivalent de soude étendue à deux équivalents d'acide sulfhydrique dissous, on constate un dégagement de $+7^{Cal},7$; l'addition d'un second équivalent d'alcali ne produit qu'une action thermique insensible. La capacité de saturation de H^2S^2 paraît donc épuisée par son union avec un équivalent de base ; il fonctionne comme acide monobasique. La formation du sulfure bibasique Na^2S^2 qui cristallise dans les solutions concentrées, semble rapprocher, à certains égards, l'acide sulfhydrique de l'acide salicylique, qui, bien qu'acide monobasique, peut donner des sels bibasiques ; M. Berthelot, à qui est due cette remarque, envisage l'acide sulfhydrique comme un acide à fonction mixte, comparable aux acides-alcools de la chimie organique (1).

La présence d'une quantité notable d'eau dissocie les monosulfures en sulfhydrate et base libre, d'après ce qui vient d'être dit ; mais il y a plus ; l'eau en grand excès tend, à son tour, à dissocier le sulfhydrate en alcali et acide libre. Il en résulte que, si dans la dissolution d'un sulfure, on introduit un acide fort, celui-ci s'unira d'abord à la base libre, puis décomposera le sulfhydrate de sulfure.

Les sulfures des trois premières sections sont décomposés par l'acide chlorhydrique étendu. Cette décomposition ressort nettement du tableau suivant, où M. Berthelot a mis en regard les quantités de chaleur dégagées par les diverses bases en présence des acides chlorhydrique et sulfurique :

				Cal.			Cal.
NaO (1 éq. = 2 lit.)	+	HS (1 éq. = 8 lit.)	+	3,85 ;	+	HCl (1 éq. = 2 lit.)	+ 13,7
AzH^3 id.	+	id.	+	3,1 ;	+	id.	+ 12,45
BaO (1 éq. = 5 lit.)	+	id.	+	3,9 ;	+	id.	+ 13,85
MnO (précipité)	+	id.	+	5,1 ;	+	HCl (1 éq. = 4 lit.)	+ 11,8
FeO id.	+	id.	+	7,3 ;	+	id.	+ 10,7
ZnO id.	+	id.	+	9,6 ;		id.	+ 9,8
PbO id.	+	id.	+	13,3 ;		(sel dissous)	+ 7,7
CuO id.	+	id.	+	15,8 ;		id.	+ 7,5
HgO id.	+	id.	+	24,35 ;		id.	+ 9,45
AgO id.	+	id.	+	29,9 ;		(sel précipité)	+ 20,6

Si l'on fait agir sur les sulfures alcalins des acides faibles, analogues à l'acide sulfhydrique, il se produira des phénomènes de partage. La dissolution du sulfure contient, en effet, de l'acide sulfhydrique libre, du sulfhydrate de sulfure et de l'alcali libre. Ce dernier s'unira à l'acide antagoniste ; l'équilibre étant

(1) *Mécanique chimique*, t. II, p. 271.

rompu, il se reformera une nouvelle dose d'alcali libre, et ces actions successives se reproduiront jusqu'à ce qu'on ait atteint un nouvel état d'équilibre.

Si l'on élimine l'acide sulfhydrique, à mesure qu'il est mis en liberté, on finira par obtenir la décomposition complète du sulfure. On peut ainsi, à volonté, soit décomposer entièrement un sulfure par un courant d'acide carbonique, soit transformer intégralement un carbonate alcalin dissous en sulfhydrate de sulfure, par l'action de l'hydrogène sulfuré.

Les sulfures de la quatrième et de la cinquième section, qui résistent à l'acide chlorhydrique étendu, sont décomposés par l'acide chlorhydrique anhydre ou même par les dissolutions d'acide chlorhydrique renfermant de l'acide anhydre. Dans ce cas, la réaction s'accomplit par suite de l'excès d'énergie de l'acide chlorhydrique anhydre par rapport à son hydrate. L'action s'arrête dès que l'acide s'est transformé intégralement en hydrate défini $HCl + 7H^2O^2$; mais en chauffant l'acide, on peut dépasser cette limite, parce qu'une température élevée dissocie l'hydrate, en régénérant un peu d'acide anhydre. En présence d'acide chlorhydrique étendu, l'acide sulfhydrique précipite au contraire les solutions des sels de ces métaux. Il y a là un curieux phénomène de renversement des réactions, qu'on peut produire d'une manière frappante en ajoutant de l'eau à la dissolution d'un sulfure métallique dans l'acide chlorhydrique concentré et froid; dès que la dilution atteint la limite qui sépare les deux réactions inverses, on voit reparaître un précipité de sulfure.

On doit à M. Berthelot une étude complète de l'action de l'acide chlorhydrique sur les sulfures métalliques. Pour le sulfure d'antimoine, la composition limite de l'acide qui correspond au renversement des réactions est $HCl + 6H^2O^2$; et c'est précisément à ce degré de dilution que les liqueurs ne contiennent plus d'hydracide anhydre. L'attaque du sulfure d'antimoine est accompagnée d'un refroidissement; mais cette absorption de la chaleur est moindre que la chaleur de dissolution du gaz sulfhydrique dégagé. En réalité, la réaction rapportée, soit aux corps dissous, soit aux acides sulfhydrique et chlorhydrique gazeux, est exothermique. Enfin, la chaleur dégagée par l'action de l'acide chlorhydrique sur le sulfure d'antimoine, tous les corps étant dissous, est inférieure à celle qui correspond à la formation des hydrates stables en partant de l'acide anhydre; c'est pourquoi on observe le renversement de la réaction aussitôt que les liqueurs ne contiennent plus d'acide chlorhydrique anhydre.

La galène est attaquée avec dégagement de chaleur par l'acide fumant. Mais on peut encore dissoudre le sulfure, obtenu par précipitation, avec un acide contenant $HCl + 20H^2O^2$; et ce n'est qu'avec une liqueur diluée jusqu'à $40H^2O^2$ que la réaction inverse se manifeste. M. Berthelot admet que, dans ce cas, il se forme quelque chlorosulfure ou sulfhydrate de sulfure décomposable par l'eau, à la façon des sels acides et des sels doubles. Il est probable que, dans la précipitation du sulfure de mercure, il se forme également des chlorosulfures intermédiaires, dont l'existence se manifeste par les changements de coloration que subit successivement le précipité. La formation du sulfure de mercure, à partir de HgCl dissous, dégage $+14^{Cal},5$. Avec le sel solide et les acides

gazeux elle absorberait — $1^{Cal},7$; dans ce cas, la réaction change de signe et on peut, par suite, avec l'acide très concentré, dissoudre le sulfure de mercure précipité.

L'action de l'acide chlorhydrique gazeux sur le sulfure d'argent dégageant $+ 8^{Cal},2$, il en résulte qu'on pourra dissoudre ce dernier dans l'acide chlorhydrique concentré contenant de l'acide anhydre.

Les sels de zinc, de manganèse, de protoxyde de fer et de nickel, donnent lieu à des phénomènes particuliers d'équilibre.

L'acide sulfhydrique précipite complètement l'acétate de zinc, mais il ne précipite que partiellement le chlorure et le sulfate. Ce dernier phénomène paraît, de prime abord, en contradiction avec le principe du travail maximum; on a en effet :

$$ZnCl \textit{ dissous} + HS \textit{ dissous} = HCl \textit{ étendu} + ZnS : -0,2,$$
$$SO^4Zn \textit{ dissous} + HS \textit{ dissous} = SO^4H \textit{ étendu } ZnS : -2,1.$$

Pour expliquer la précipitation du sulfure de zinc dans ces conditions, M. Berthelot invoque le dédoublement des sels zinciques, en présence de l'eau, en sels basiques et sels acides, dédoublement qu'il a mis en évidence dans ses remarquables études sur les sels ferriques. La chaleur de formation des sels basiques étant à peu près insignifiante, il en résulte que l'hydrogène sulfuré pourra décomposer l'oxyde que ce sel contient en excès, avec un dégagement de chaleur très voisin de celui qui correspond à la transformation de l'oxyde en sulfure. Une nouvelle dose de sel neutre entrera ainsi en dissolution, et se dédoublera en sel acide et sel neutre; celui-ci sera, à son tour, précipité partiellement par l'hydrogène sulfuré, avec régénération de sel neutre, et cette action ne s'arrêtera que lorsque la quantité d'acide sulfurique mise en liberté, sera suffisante pour arrêter la décomposition du sel neutre.

La formation d'un sulfhydrate de sulfure soluble intervient probablement dans le phénomène ; ce sulfhydrate de sulfure se décompose ensuite, sous l'action de l'eau, en acide sulfhydrique et en sulfure qui se précipite.

M. Baubigny a réussi à démontrer la présence d'un sulfhydrate de sulfure de nickel dans le précipité formé par HS au sein d'une dissolution neutre de sulfate de nickel. C'est grâce à la formation de ce sulfhydrate de sulfure, qu'on parvient à précipiter tout le nickel d'une telle dissolution, à l'état de sulfure; tandis que la présence d'une quantité d'acide libre, égale au quart du poids du sel, empêche toute précipitation. On voit que la formation progressive du sulfure de nickel est fonction du rapport des poids de l'acide et du métal en présence; il en résulte que, si on enlève les premières portions du précipité formé par l'hydrogène sulfuré, la réaction s'arrêtera, et qu'il suffira, pour précipiter le nickel d'une dissolution acide de sulfate, d'y introduire une quantité de sulfure suffisante pour former avec l'acide libre un sulfate neutre ou à peine acide. Ces conclusions ont été vérifiées expérimentalement par M. Baubigny; il a montré en outre qu'il y a un rapport déterminé entre la formation du sulfhydrate de sulfure et la tension du gaz sulfhydrique dissous; par suite, la

quantité de sulfure de nickel précipité varie avec la saturation de l'hydrogène sulfuré. Ajoutons enfin qu'avec des liqueurs chauffées à 100 degrés, on obtient rapidement les mêmes limites de précipitation qu'on n'atteint à froid qu'après un temps beaucoup plus long, et que la précipitation du nickel devient totale, dans les dissolutions qui ne contiennent que 1 gramme de sulfate pour 1 litre d'eau.

Caractères distinctifs des sulfures et des sulfhydrates.

Les caractères des sulfures seront décrits dans la partie analytique de l'*Encyclopédie.* Néanmoins, nous croyons utile de rappeler ici les réactions qui permettent de distinguer les sulfhydrates des sulfures.

Quand on traite un sulfhydrate de sulfure par une solution de chlorure de plomb, on obtient un précipité noir de sulfure de plomb, et il se dégage en même temps de l'hydrogène sulfuré, conformément à l'équation :

$$\mathrm{PbCl + KS,HS = PbS + KCl + HS.}$$

Les monosulfures soumis au même traitement, ne dégagent pas d'hydrogène sulfuré :

$$\mathrm{PbCl + KS = PbS + KCl.}$$

La dissolution d'un sulfhydrate de sulfure, chauffée en tubes scellés avec du carbonate de plomb, donne du sulfure de plomb et de l'acide carbonique libre :

$$\mathrm{NaS,HS + 2(PbO,CO^2) = NaO,CO^2 + 2PbS + HO + CO^2.}$$

Avec les sulfures alcalins, on n'obtient que du sulfure de plomb, sans trace d'acide carbonique.

Le sulfate de manganèse, versé en léger excès dans un sulfhydrate de sulfure, n'en précipite que la moitié du soufre; la seconde moitié reste dans la liqueur à l'état d'acide sulfhydrique, qui n'a pas d'action sur les sels manganeux. Les sulfures sont, au contraire, complètement précipités par les sels de manganèse.

Une feuille d'argent bien décapée noircit rapidement quand on la plonge dans une dissolution d'un sulfhydrate de sulfure, sous l'action de l'hydrogène sulfuré provenant de la dissociation du sel par l'eau; elle ne se ternit qu'à la longue dans une solution de monosulfure.

Les polysulfures se distinguent des monosulfures et des sulfhydrates de sulfures par l'action des acides qui en précipitent du soufre. Leur dissolution se décompose peu à peu à l'air, par suite de la formation d'un hyposulfite; cette transformation s'accomplit rapidement en présence du bioxyde de manganèse.

§ 3. — ACTION DES ALCALIS.

Berthier, dans ses remarquables travaux sur les sulfures des métaux utiles, a trouvé qu'ils sont tous décomposés par les alcalis. Les carbonates alcalins exercent sur eux une action analogue, quand on les a au préalable mêlés à du charbon ; il se forme des sulfures alcalins, qui se combinent à une partie du sulfure métallique pour donner naissance à un sulfure double. Berthier attribue la réduction à l'état métallique de la portion de l'alcali qui se combine au soufre, soit à l'action du sulfure métallique quand le métal est peu oxydable, soit à l'action du métal lui-même quand celui-ci est très oxydable. Quand on ajoute du charbon au mélange, le sulfure métallique ne peut plus être oxydé, et c'est le charbon qui exerce l'action réductrice sur l'alcali.

Si l'on chauffe dans une cornue un mélange à équivalents égaux de galène et de carbonate de soude, on obtient une quantité de plomb qui représente environ 0,53 du poids primitif de la galène, et la scorie contient beaucoup d'acide sulfurique. En opérant dans un creuset ouvert, le rendement en plomb est de 0,63 ; avec un scorificatoire chauffé dans un moufle, il peut atteindre jusqu'à 0,80 : ceci tient à la transformation partielle du sulfure en oxyde par le grillage et à la réaction consécutive :

$$PbS + 2\,PbO^2 = 3\,Pb + SO^2.$$

Quant au sulfate de plomb, qui se forme en même temps, il est réduit à l'état d'oxyde par le carbonate de soude, et donne ainsi naissance, par sa réaction sur une autre portion de la galène, à une nouvelle quantité de plomb métallique.

Quand on opère en vase clos, en évitant autant que possible l'accès de l'air, le phénomène peut se représenter par l'équation suivante :

$$7\,PbS + 4\,KO = 4\,Pb + KO,SO^3 + 3\,(PbS,KS).$$

L'addition de nitre au mélange de galène et de carbonate de soude, en proportion strictement nécessaire pour oxyder tout le soufre, donne des rendements en plomb aussi élevés que la méthode de grillage. La réaction peut s'exprimer par l'équation :

$$2\,PbS + KOAzO^5 = 2\,Pb + KOSO^3 + SO^2 + Az.$$

La présence du charbon détermine la réduction à l'état métallique d'une partie de l'alcali, qui tend à former un sulfure alcalin avec le soufre de la galène ; aussi par l'emploi du flux noir, réussit-on à séparer presque complètement le plomb ; le rendement est 0,75 à 0,78 du poids de la galène soumise à l'expérience.

Les carbonates alcalins sont sans action sur le sulfure de cuivre. Les alcalis le réduisent partiellement à l'état de cuivre rouge. En ajoutant du charbon au carbonate alcalin et le chauffant à très haute température, on obtient une réduction presque complète du sulfure.

Le cinabre, chauffé au rouge avec du carbonate de soude, se réduit complètement. La réduction est également totale quand on remplace le carbonate alcalin par un mélange de chaux vive et de charbon.

Le sulfure de zinc, chauffé avec du carbonate de soude, donne une masse fondue contenant un polysulfure alcalin, du sulfure de zinc, et de l'oxyde de zinc.

L'addition de charbon au carbonate de soude détermine, ainsi qu'on devait s'y attendre, la réduction de l'oxyde de zinc à l'état métallique. Un mélange de chaux et de charbon peut aussi servir à désulfurer la blende, dont les cinq sixièmes sont réduits à l'état de métal.

Le sulfure d'étain est décomposé de la même façon par le carbonate de soude; une partie se transforme en oxyde.

Le sulfure de fer, chauffé avec les carbonates alcalins, donne une masse contenant un sulfure double de fer et d'alcali, et du protoxyde de fer retenant un excès d'alcali. En ajoutant du charbon au mélange, les quatre cinquièmes du sulfure de fer se transforment en fer métallique. La baryte et la chaux, en présence du charbon, exercent une action réductrice analogue.

En général, la présence de l'acide silicique ou de l'acide borique s'oppose à cette réduction des sulfures par les alcalis ou les terres alcalines en présence du charbon.

Les silicates, mêlés à un grand excès de terre alcaline, peuvent néanmoins réduire partiellement les sulfures métalliques, additionnés de charbon. En mélangeant, au contraire, un sulfate alcalino-terreux au silicate et au charbon, l'oxyde métallique réductible est transformé en sulfure.

Aussi dans la métallurgie du cuivre, on ajoute souvent aux charges du sulfate de baryte; on obtient ainsi des mattes plus riches, et des scories moins ferreuses; cette action est d'autant plus marquée que la proportion de silice est plus considérable.

§ 4. — CLASSIFICATION DES SULFURES.

Les sulfures, présentant les analogies les plus étroites avec les oxydes, peuvent être comme eux classés en sulfures basiques, sulfures acides, sulfures indifférents, sulfures singuliers, et sulfures salins.

1° *Sulfures basiques.* — Cette classe comprend les sulfures alcalins et alcalino-terreux qui, dans leur union avec les sulfures métalliques, se comportent comme de véritables sulfobases. Ce sont généralement des protosulfures, de même que les oxydes basiques sont le plus souvent des protoxydes. Cette ana-

logie se poursuit plus loin encore. Parmi les oxydes de la première section on en connaît d'anhydres, d'hydratés, ainsi que des peroxydes. Les sulfures MS sont les analogues des oxydes MO, les sulfhydrates MS,HS sont comparables aux hydrates MO,HO, enfin les polysulfures peuvent être comparés aux peroxydes. Le bioxyde de baryum, introduit dans l'acide chlorhydrique, donne de l'eau oxygénée ; le bisulfure de calcium, dans les mêmes conditions, fournit du bisulfure d'hydrogène.

2° *Sulfures acides.* — Les métaux, capables par leur union avec l'oxygène de donner naissance à des acides, forment aussi des sulfacides avec le soufre. Les plus remarquables sont les sulfures d'antimoine et d'or. Ils sont insolubles dans l'eau, mais, en présence d'un sulfure alcalin, ils s'y dissolvent en donnant les sulfosels : KS,AuS^3 et KS,SbS^5. L'analogie du sulfoantimoniate de potasse avec l'antimoniate correspondant KO,SbO^5 est manifeste.

3° *Sulfures salins.* — Indépendamment des composés qu'on vient de décrire, qui sont de véritables sels, on connaît un grand nombre de sulfures salins, formés par l'action de deux sulfures métalliques proprement dits, et comparables au spinelle et à l'oxyde de fer magnétique. Ces composés sont très répandus dans la nature, et constituent la plupart des minerais de cuivre et d'antimoine. On peut citer comme exemples la pyrite magnétique $Fe^3S^4 = FeS,Fe^2S^3$; la pyrite cuivreuse, Cu^2S,Fe^2S^3 ; le sulfure double d'antimoine et d'argent, AgS,SbS^3, etc.

Il n'y a que peu de chose à dire sur les sulfures indifférents et les sulfures singuliers. Peut-être le bisulfure de fer doit-il être considéré comme un sulfure singulier, par suite de son inaptitude à s'unir aux autres sulfures, et de la facilité avec laquelle il perd la moitié de son soufre par la calcination.

§ 5. — PRÉPARATION DES SULFURES.

Les divers procédés de préparation des sulfures peuvent se diviser en deux catégories, selon qu'on emploie la voie sèche ou la voie humide.

Voie sèche.

1° *Action du soufre sur les métaux.* — C'est le procédé qu'on emploie pour la préparation des sulfures de fer, de cuivre, de mercure, etc.

2° *Décomposition des sulfates par le charbon.* — Ce procédé ne peut s'appliquer aux sulfates que la chaleur décompose facilement. Mais on l'emploie pour préparer les monosulfures de potassium, de sodium et de baryum. Le produit de l'opération s'enflamme à l'air, dans le cas du potassium (*pyrophore de Gay-Lussac*); il est phosphorescent dans l'obscurité, quand il provient de la calcina-

tion d'un mélange de charbon et de sulfate de baryte ou de chaux (*phosphore de Bologne*, *phosphore de Canton*).

3° *Action du soufre sur les oxydes alcalins.* — Quand on fond du carbonate de potasse avec de la fleur de soufre, on obtient une masse d'un beau rouge, connue sous le nom de *foie de soufre*, et qui renferme un pentasulfure mêlé à de l'hyposulfite si la température n'a pas dépassé 250 degrés, ou à du sulfate si la masse a été chauffée au rouge.

Les équations suivantes rendent compte de ces deux réactions :

$$3CO^3K + 12S = 3CO^2 + 2KS^5 + S^2O^3K,$$
$$4CO^3K + 16S = 4CO^2 + 3KS^5 + SO^4K.$$

4° *Action du sulfure de carbone et du charbon.* — Cette méthode a été imaginée par M. Fremy. Le soufre est sans action sur certains oxydes tels que l'alumine et la magnésie ; mais, en ayant recours à l'affinité du carbone pour l'oxygène, on parvient à décomposer l'oxyde par l'intervention simultanée de deux affinités, de même qu'on prépare les chlorures de chrome et d'aluminium par l'action combinée du chlore et du charbon sur les oxydes correspondants (Fremy).

Voie humide.

1° *Action de l'acide sulfhydrique sur les oxydes.* — Les sulfhydrates de sulfures alcalins s'obtiennent en faisant passer, jusqu'à refus, un courant d'hydrogène sulfuré dans la dissolution d'un alcali caustique. En ajoutant ensuite à cette liqueur, un volume de la solution alcaline égal à celui qu'on a soumis au traitement par l'acide sulfhydrique, on obtient une dissolution de monosulfure alcalin.

2° *Action de l'acide sulfhydrique ou d'un sulfure alcalin sur les dissolutions salines.* — C'est de cette façon qu'on précipite en analyse les métaux dont les sulfures sont insolubles. Ils peuvent se diviser à ce point de vue en trois groupes : 1° métaux dont les sulfures, précipitables par l'hydrogène sulfuré, se redissolvent dans les sulfures alcalins en excès (sulfacides); 2° métaux qui précipitent par l'hydrogène sulfuré, mais dont les sulfures sont insolubles dans les sulfures alcalins; 3° métaux dont les solutions salines ne sont pas précipitées ou ne sont précipitées qu'incomplètement par l'hydrogène sulfuré (fer, nickel, manganèse, zinc); on a alors recours aux sulfures alcalins.

3° *Action du soufre sur les sulfures alcalins.* — Les polysulfures alcalins et alcalino-terreux peuvent s'obtenir par voie humide, en faisant bouillir les lessives caustiques avec de la fleur de soufre. Il se forme dans ce cas un hyposulfite, qui reste en dissolution avec le polysulfure :

$$3(KO,HO) + 12S = 2KS^5 + KO,S^2O^2 + 3HO.$$

Reproduction artificielle des sulfures cristallisés.

1° *Méthode de M. de Sénarmont.* — Elle consiste à chauffer, en tubes scellés, à des températures variant de 100 à 350 degrés, une dissolution d'un sel métallique avec un sulfure alcalin mélangé à un polysulfure. On opérait souvent en présence d'un bicarbonate alcalin ; quelquefois on se servait, comme dissolvant, d'eau chargée d'acide sulfhydrique sous une pression de 4 à 5 atmosphères ; de cette façon de Sénarmont a pu reproduire à l'état cristallisé un grand nombre de sulfures, tels que le réalgar, l'antimoine sulfuré, la pyrite cuivreuse, le mispickel, l'argent rouge, etc.

2° *Méthode de Durocher.* — Cette méthode consiste à faire réagir dans des tubes de verre, chauffés depuis 100 degrés jusqu'au rouge sombre, de l'hydrogène sulfuré sur des vapeurs de chlorures métalliques. On a ainsi obtenu des cristaux de blende, de pyrite, de galène, d'une dimension et d'une netteté remarquables.

3° *Méthode de M. Fremy.* — Elle repose sur l'action réciproque du sulfure de carbone et des oxydes. Cette méthode qui, ainsi qu'on l'a vu plus haut, a permis de préparer des sulfures qu'on n'avait pu obtenir jusque-là, a été appliquée par M. Fremy à la reproduction de nombreux sulfures cristallisés. Les oxydes de fer, de zinc, d'étain, de plomb, chauffés dans la vapeur de sulfure de carbone, se transforment en sulfures métalliques cristallisés.

4° *Méthodes de MM. Deville et Troost.* — Ces habiles chimistes ont reproduit un grand nombre de sulfures par des méthodes variées dont nous allons citer quelques exemples.

En fondant un mélange à parties égales de sulfate de zinc, de fluorure de calcium et de sulfure de baryum, on trouve des cristaux de zinc sulfuré implantés dans la gangue de sulfate de baryte et de fluorure de calcium. Dans ce cas, c'est le fluorure de calcium qui sert d'agent minéralisateur.

En faisant passer un courant d'hydrogène très lent sur du sulfure de zinc chauffé au rouge vif, il ne se dégage pas d'acide sulfhydrique ; mais il se produit une volatilisation apparente du sulfure de zinc dont voici l'explication : En réalité, le sulfure est réduit par l'hydrogène au rouge ; quand le mélange de vapeurs de zinc et d'hydrogène sulfuré atteint les parties les plus froides du tube, le sulfure de zinc se reforme à l'état de cadmies et l'hydrogène redevient libre. Les cristaux obtenus dans ces conditions sont de la blende hexagonale.

5° *Méthode de M. Becquerel.* — Le procédé électro-chimique, qui a permis à M. Becquerel de reproduire l'oxydule de cuivre, lui a servi également à obtenir le sulfure de cuivre cristallisé. Dans un tube long de deux décimètres, rempli au quart d'eau distillée, on introduit une lame de cuivre autour de laquelle on a enroulé un fil de platine, et un tube plus étroit, long de un décimètre, rempli

de sulfhydrate d'ammoniaque. On scelle à la lampe l'extrémité libre du tube extérieur, et on le chauffe à 120 degrés. Le sulfhydrate se volatilise peu à peu et se dissout dans l'eau du premier tube ; le cuivre, lentement attaqué, se recouvre de prismes hexagonaux de cuivre sulfuré, d'un éclat métallique. Quand on ouvre le tube, on le trouve rempli d'hydrogène, et l'eau qui baigne la lame de cuivre renferme de l'ammoniaque. L'équation suivante exprime la réaction :

$$AzH^3,HS + Cu = CuS + AzH^3 + H.$$

En remplaçant la lame de cuivre et l'eau par du sulfate de cuivre concassé ou de la litharge, il se produit à la surface des fragments un dépôt cristallin de sulfure de cuivre ou de galène.

6. — SÉLÉNIURES, PHOSPHURES, ARSÉNIURES, ETC.

SÉLÉNIURES.

Les séléniures alcalins sont solubles dans l'eau ; ils présentent l'odeur et la saveur des sulfures dont ils se rapprochent par tant d'analogies.

Chauffés au contact de l'air, ils s'oxydent en donnant de l'acide sélénieux et en dégageant une odeur de raifort ; mais, par suite de la volatilité moins grande du sélénium, leur oxydation est plus lente que celle des sulfures. Traités par l'acide chlorhydrique, ils donnent un dégagement d'hydrogène sélénié.

La ressemblance entre les séléniures et les sulfures se poursuit jusque dans les sels doubles. Les séléniures alcalins peuvent se combiner avec d'autres séléniures qui jouent vis-à-vis d'eux le rôle d'acides. Les composés ainsi obtenus ont reçu le nom de *sélénisels ;* ils sont comparables aux sulfosels.

TELLURURES.

Les tellurures alcalins donnent avec l'eau des dissolutions d'un rouge vineux.

Calcinés à l'air, dans un tube ouvert aux deux bouts, ils donnent un sublimé d'acide tellureux. Traités par un acide, ils dégagent de l'hydrogène telluré. Leurs propriétés sont tout à fait analogues à celles des séléniures et des sulfures.

AZOTURES.

Le titane chauffé dans un courant d'azote s'y combine directement, à la façon du bore, pour donner un azoture. Les métaux alcalins chauffés dans un courant de gaz ammoniac sec, donnent d'abord des amidures :

$$AzH^3 + K = AzH^2K + H.$$

Ces amidures, sous l'action d'une température plus élevée, se transforment à leur tour en ammoniaque et en azoture :

$$3\,KAzH^2 = K^3Az + 2\,AzH^3.$$

Enfin, les azotures ainsi formés se dédoublent, au rouge blanc, en leurs éléments :

$$K^3Az = K^3 + Az.$$

Les métaux proprement dits deviennent cassants quand on les chauffe dans un courant d'ammoniaque. Le cuivre, soumis à ce traitement, subit une légère augmentation de poids (1/300 d'après Thénard); il devient poreux et sa densité n'est plus que de 5,5. Il est probable que, dans ces conditions, il se forme un azoture, qui se détruit au fur et à mesure de sa production.

On parvient à obtenir des azotures définis, en chauffant un oxyde métallique dans une atmosphère de gaz ammoniac, à une température ménagée.

Ces composés se dédoublent, à une température variable pour chaque métal, avec dégagement de chaleur et production de lumière. L'azoture de cuivre, débarrassé de l'excès d'oxyde par des lavages à l'ammoniaque, se décompose avec explosion. Quelques azotures détonnent par le choc. Tout le monde connaît les propriétés dangereuses de l'argent et de l'or fulminants, qu'on prépare en faisant digérer les oxydes de ces métaux avec l'ammoniaque. Ces produits détonnent parfois spontanément; l'argent fulminant fait explosion sous l'eau chauffée à 100 degrés. Ce sont probablement des azotures.

PHOSPHURES.

Le phosphore se combine aisément aux métaux des dernières; sections avec les métaux alcalins, l'action est tellement vive qu'elle s'accompagne d'une explosion; on peut la modérer en opérant sous une couche d'un carbure liquide [naphte, benzine, toluène (1)]. Les phosphures métalliques sont insolubles dans l'eau. Les phosphures alcalins et alcalino-terreux, projetés dans l'eau, s'y décomposent aussitôt en dégageant de l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable.

Chauffés avec de l'acide azotique, les phosphures se transforment en phosphates. Le phosphure de calcium, traité par l'acide chlorhydrique, donne un dégagement d'hydrogène phosphoré non inflammable.

ARSÉNIURES.

L'arsenic se combine directement à un certain nombre de métaux. Mais parfois cette combinaison ne s'effectue que difficilement, comme il arrive pour le zinc.

(1) Vigier, *Bull. Soc. chim.*, t. II, p. 5.

Généralement on obtient les arséniures en réduisant un mélange d'un oxyde métallique et d'acide arsénieux par le flux noir.

Les arséniures sont insolubles dans l'eau. Calcinés à l'abri de l'air, ils donnent un sublimé d'arsenic; chauffés au contact de l'air, ils donnent de l'acide arsénieux et dégagent une odeur alliacée caractéristique. Traités par l'acide chlorhydrique, ils fournissent de l'hydrogène arsénié. L'acide azotique les transforme en arséniates.

BORURES.

On obtient les borures de potassium, de sodium et de fer en réduisant les borates correspondants par le charbon. Le platine, chauffé avec de l'acide borique en présence du charbon, donne un borure de platine. Ces corps ont été peu étudiés.

D'après MM. Troost et Hautefeuille, la formation de 1 gramme de borure de MnBo dégage 2487 calories; c'est donc là un composé très stable. Les borures de fer présentent également les caractères de composés exothermiques; le borure à 11 pour 100 de bore dégage, depuis les éléments, 517 calories par gramme, le borure à 23 pour 100 en dégage 1611.

SILICIURES.

La fonte de fer contient une proportion de silicium qui peut s'élever jusqu'à 2 pour 100; elle renferme donc un siliciure de fer qu'on ne connaît pas à l'état de liberté. Ce produit joue un rôle important dans l'affinage du métal par le procédé Bessemer; on sait, en effet, que le siliciun est brûlé avant le carbone et que c'est la chaleur développée par sa combustion qui entretient la haute température du bain métallique.

Le silicium se combine facilement au platine en présence du charbon; aussi doit-on soigneusement éviter de chauffer directement les creusets de ce métal dans des fourneaux alimentés avec du charbon. Le silicium s'allie au magnésium quand on réduit celui-ci de son chlorure, en présence du fluosilicate de potasse; le siliciure de magnésium ainsi obtenu donne de l'hydrogène silicié quand on le traite par l'acide chlorhydrique.

En mesurant la quantité de chaleur dégagée par l'attaque des siliciures de fer à l'aide du bichlorure de mercure, MM. Troost et Hautefeuille ont reconnu que l'union du fer avec 3,5 pour 100 de silicium correspond à un phénomène thermique à peu près nul.

Pour les siliciures contenant de 7 à 14 pour 100 de silicium, les quantités de chaleur dégagées sont proportionnelles à leur teneur en silicium.

La chaleur de formation des siliciures de manganèse est considérable, ainsi qu'on peut en juger par les nombres suivants :

	Chaleur dégagée.	Chaleur calculée à partir des éléments.	Différence.
	—	—	—
1 gramme de siliciure à 8 de silicium et 1 de carbone pour 100, donne ...	1330	2160	830
1 gramme de siliciure à 12 de silicium et 1 de carbone pour 100, donne ...	1250	2280	1030

CARBURES.

Ces composés se forment toutes les fois qu'on réduit un oxyde métallique avec un excès de charbon, ou qu'on chauffe progressivement, jusqu'à la température de fusion, un métal entouré d'une couche de charbon divisé.

Soumis à l'action des acides, les carbures se dissolvent en laissant un résidu de carbone amorphe et en dégageant de l'hydrogène, souillé de carbures d'hydrogène qui lui communiquent une odeur repoussante.

MM. Troost et Hautefeuille, afin de décider la question longtemps controversée de la combinaison réelle du fer au carbone dans les fontes, ont déterminé les quantités de chaleur dégagées par la dissolution d'un même poids de fer et de fonte dans le bichlorure de mercure. Ils ont trouvé, pour la chaleur de chloruration de divers échantillons :

	Chaleur dégagée.
	—
1 gramme de fer contenant des traces de carbone..............	827 Cal.
$1^{gr},040$ de fonte grise (contenant 1 gramme de fer).............	879
$1^{gr},041$ de fonte blanche (contenant 1 gramme de fer)...........	896

Ainsi, la chloruration de la fonte blanche dégage plus de chaleur que celle de la fonte grise. Les fontes sont donc formées avec absorption de chaleur à partir des éléments. On doit, par suite, les classer « dans la catégorie des corps explosifs ou dans celle des dissolutions ».

L'union du carbone et du manganèse s'effectue, au contraire, avec un dégagement de chaleur considérable. La chloruration du carbure Mn^3C ne dégage que 306 calories par gramme. Ce composé est donc d'une grande stabilité. L'étude thermique des ferromanganèses prouve que ce sont des combinaisons véritables, d'une stabilité supérieure à celle du carbure de manganèse.

CHAPITRE V

CHLORURES, BROMURES, IODURES, FLUORURES, CYANURES

CHLORURES

§ 1er. — ISOMÉRIE. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

Isomérie. — Il résulte des expériences de MM. Sainte-Claire Deville et Troost que le poids moléculaire du chlorure d'aluminium, calculé d'après sa densité de vapeur à 350 et à 440 degrés, correspond à Al^4Cl^6 ; la densité du chlorure ferrique, à 440 degrés, conduit de même à lui assigner la formule Fe^4Cl^6. Il était à présumer qu'une température plus élevée amènerait le dédoublement de ces vapeurs en Fe^2Cl^3 et Al^2Cl^3 ; mais, d'après V. et C. Meyer, on obtient des nombres très voisins de ceux de MM. Deville et Troost en déterminant les densités de ces chlorures, à des températures de 619 degrés pour le chlorure ferrique, et de 697 degrés pour le chlorure d'aluminium. Ces températures marquent une limite supérieure qu'il est impossible de dépasser sans décomposer les vapeurs en mettant du chlore en liberté. Les mêmes expérimentateurs ont déterminé la densité de la vapeur du chlorure cuivreux à 1560 degrés ; elle correspond à $2(Cu^2Cl)$; la formule du chlorure de zinc, déduit de sa densité de vapeur à 900 degrés, est, de même, Zn^2Cl^4.

Il n'est pas impossible cependant, comme l'a fait observer M. Fittig, que ces chlorures chauffés à une température suffisante, en présence des produits de leur décomposition, de manière à retarder leur dissociation, puissent se scinder en molécules plus simples. MM. Meyer et Zublin ont réussi à montrer qu'il en est ainsi pour le chlorure stanneux. Les déterminations de sa densité de vapeur, à 619 et 697 degrés, avaient d'abord conduit C. et V. Meyer à adopter la formule moléculaire Sn^4Cl^4. Mais, M. Carnelley ayant objecté que ces températures étaient trop voisines du point d'ébullition de ce composé (617-618 degrés), MM. Meyer et Zublin ont repris l'étude de ce composé. Ils ont pu chauffer le chlorure stanieux à 680 et à 970 degrés, sans mettre de chlore en liberté ; la densité de vapeur du chlorure à ces températures concorde avec la formule Sn^2Cl^2. Il a donc suffi d'un écart de 200 degrés pour dédoubler la molécule ; sous l'action de la chaleur, elle subit une dépolymérisation comparable à celle de la vapeur de soufre.

MM. Nilson et Peterson viennent d'observer une anomalie toute pareille dans

la densité de vapeur du chlorure de glucinium. Voici les nombres trouvés par eux en opérant à diverses températures :

Température du thermomètre à air.	Densité trouvée.
490	6,7 (?)
520	4,174
589	3,067
597	3,031
604	3,090
686	2,853
720	2,926
745	2,753
812	2,793

La densité de vapeur entre 686 et 812 degrés conduit à adopter la formule $GlCl^2 (Gl = 9,1)$. Aux températures inférieures, la vapeur contient des agrégats moléculaires plus condensés; la densité observée à 520 degrés semble indiquer l'existence de la molécule :

$$GlCl^3 = GlCl^2 + Gl^2Cl^4.$$

L'étude des chaleurs de dissolution conduit à admettre que certains chlorures peuvent présenter à l'état solide des modifications isomériques. Ainsi Person a trouvé, pour le chlorure de sodium, une différence de $0^{Cal},09$ entre le sel obtenu par cristallisation et le sel fondu. D'après M. Berthelot, le chlorure de mercure fondu, puis dissous, quelques minutes après sa solidification, dans 40 parties d'eau, absorbe $-1^{Cal},1$; le même chlorure, cristallisé depuis longtemps et pulvérisé, absorbe $-1^{Cal},5$ (1). Si l'on compare entre elles les diverses variétés de chlorure d'argent amorphe et cristallisé, on voit qu'elles se transforment les unes dans les autres sans phénomène thermique notable. Le passage de l'état amorphe à l'état cristallisé correspond donc à un travail moléculaire négligeable, ainsi qu'on l'observe dans le passage du soufre amorphe au soufre octaédrique, et dans la transformation des corps organiques en isomères de même fonction chimique. Voici les résultats obtenus par M. Berthelot en dissolvant, dans le cyanure de potassium, le chlorure d'argent sous ses divers états :

	Cal.
AgCl précipité et redissous aussitôt dans 3 KCy (1 éq. = 2 lit.), à 11 degrés	+ 19,0
AgCl lavé, après quarante-huit heures de repos	+ 18,8
AgCl précipité, redissous aussitôt dans 4 KCy (1 éq. = 2 lit.)	+ 20,3
AgCl séché à 200 degrés	+ 20,9
AgCl cristallisé (Debray) ancien	+ 20,6
AgCl cristallisé, autre préparation ancienne	+ 20,3
AgCl cristallisé récent	+ 20,5

(1) *Ann. de chim. et de phys.*, 5e sér., t. XXIX, p. 216.

La formation, depuis les éléments, du chlorure d'argent amorphe ou cristallisé dégage $+29^{Cal},2$.

Propriétés physiques. — Les chlorures sont d'ordinaire solides à la température ordinaire. Ils sont fusibles à une température peu élevée. Le chlorure d'étain $SnCl^2$ est liquide. Ils sont presque tous volatils, et quand un métal forme plusieurs chlorures, c'est le composé le plus chloruré qui se sublime le plus aisément; ainsi le sesquichlorure de fer est plus volatil que le protochlorure.

Les chlorures présentent des colorations diverses; la couleur des chlorures hydratés diffère souvent de celle des chlorures anhydres. On peut citer, comme exemples, le chlorure de nickel, vert quand il est hydraté, jaune quand il est anhydre, et le chlorure de cobalt, qui est rouge-groseille quand il renferme de l'eau de cristallisation, et devient bleu quand on le dessèche; cette curieuse propriété a reçu une application intéressante dans les *encres de sympathie*.

Les chlorures métalliques sont solubles dans l'eau, à l'exception du chlorure d'argent et des sous-chlorures de cuivre et d'argent. Le chlorure de plomb est peu soluble. L'addition d'acide chlorhydrique concentré précipite les dissolutions des chlorures alcalins. M. Berthelot a trouvé que la composition limite d'une dissolution d'acide chlorhydrique, capable de précipiter une solution saturée à froid de chlorure de potassium, répond à peu près à :

$$HCl + 7,5H^2O^2.$$

L'acide concentré enlève donc au sel la quantité d'eau nécessaire à la formation d'un hydrate stable; la quantité de sel précipité est proportionnelle à l'eau qui lui est enlevée par l'hydracide. Avec le chlorure de sodium, la limite répond à $HCl + 6H^2O^2$; avec le chlorhydrate d'ammoniaque à $HCl + 5H^2O^2$; avec le chlorure de baryum à $HCl + 9H^2O^2$ (1).

Chaleurs spécifiques. — Le tableau suivant contient les données expérimentales relatives aux chaleurs spécifiques des chlorures métalliques. On y trouvera, dans une colonne séparée, l'excès du nombre trouvé par expérience sur la chaleur spécifique du métal. La moyenne du nombre ainsi calculé se rapproche beaucoup de 6,4; en d'autres termes, la chaleur spécifique du chlore combiné est d'accord avec la loi de Dulong et Petit (1).

(1) *Ann. de chim. et de phys.*, 5e sér., t. IV, p. 492 et 466.
(2) *Mécanique chimique*, t. I, p. 482.

CHALEURS SPÉCIFIQUES DES CHLORURES.

FORMULES	ÉQUIVALENTS	CHALEUR SPÉCIFIQUE RAPPORTÉE AU POIDS ÉQUIVALENT TROUVÉ	EXCÈS SUR LA CHALEUR SPÉCIFIQUE DU MÉTAL	CHALEUR SPÉCIFIQUE RAPPORTÉE A L'UNITÉ DE POIDS
KCl............	74,6	12,9	6,3	0,173
NaCl...........	58,5	12,5	5,8	0,214
LiCl	42,5	11,9	5,3	0,282
RbCl...........	120,9	13,5	6,0	0,112
AgCl...........	143,5	13,1	6,9	0,091
HgCl...........	135,5	9,4	6,2	0,069; 0,064
Hg^2Cl..........	235,5	12,4	6,0	0,052
Cu^2Cl..........	98,9	13,6	7,6	0,138
PbCl...........	139	9,2	6,0	0,0664
BaCl...........	104	9,3	»	0,090
SrCl	76,3	9,5	»	0,120
CaCl...........	55,5	9,2	5,8	0,164
MgCl	47,5	9,3	6,3	0,195
MnCl...........	63	9,0	5,7	0,143
ZnCl...........	68,1	9,2	6,1	0,136
SnCl...........	94,5	9,6	6,3	0,102
Cr^5Cl^3..........	158,7	22,7	»	0,143

§ 2. — PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

Chaleurs de formation. — Nous reproduisons ici les nombres déterminés expérimentalement par M. Thomsen, avec les modifications de M. Berthelot (1):

(1) *Mecanique chimique*, t. I, p. 378

FORMATION DES CHLORURES MÉTALLIQUES.

NOMS	COMPOSANTS	ÉQUIVALENTS	CHALEUR DÉGAGÉE	
			ÉTAT SOLIDE	ÉTAT DISSOUS
Chlorure de potassium.....	K + Cl	74,6	+ 105,0	+ 100,8
— de sodium.........	Na + Cl	58,5	+ 97,3	+ 96,2
— d'ammonium.....	Az + H^4 + Cl	53,5	+ 91,2	+ 87,2
— de lithium.......	Li + Cl	42,5	+ 93,5	+ 101,9
— de calcium.......	Ca + Cl	55,5	+ 85,1	+ 93,8
— de strontium.....	Sr + Cl	79,3	+ 92,3	+ 57,8
— de magnésium....	Mg + Cl	47,5	+ 75,5	+ 93,5
— d'aluminium.....	Al^2 + Cl^3	132,9	+ 169,9 ou + 53,6 × 3	+ 237,8 ou + 79,3 × 3
— de manganèse....	Mn + Cl	63	+ 56,0	+ 64,0
— de fer...........	Fe + Cl	63,5	+ 41,0	+ 50,0
— de fer (per).......	Fe^2 + Cl^2	161,5	+ 96, ou + 32 × 3	+ 127,7 ou + 2,6 × 3
— de zinc..........	Zn + Cl	68	+ 48,6	+ 56,4
— de cadmium......	Cd + Cl	91,5	+ 46,6	+ 48,1
— de plomb........	Pb + Cl	139	+ 42,6	+ 39,2
— de thallium......	Th + Cl	239,5	+ 48,6	+ 3,5
— de nickel.......	Ni + Cl	65	+ 37,3	+ 46,8
— de cobalt.......	Co + Cl	65	+ 38,2	+ 47,4
— d'étain.........	Sn + Cl	94,5	+ 40,2	+ 40,6
— d'étain (bi)......	Sn + Cl^2	130	+ 64,6 (liq.)	+ 78,7
— d'or (proto)......	Au^2 + Cl	232,5	+ 5,8	»
— d'or (per)........	Au^2 + Cl^2	303,5	+ 22,8	+ 27,3
— de cuivre (proto)..	Cu^2 + Cl	98,9	+ 33,1	»
— de cuivre (bi).....	Cu + Cl	67,2	+ 25,8	+ 31,3
— de mercure (proto).	Hg^2 + Cl	235,5	+ 40,9	»
— de mercure (bi)...	Hg + Cl	135,5	+ 31,4	+ 29,8
— d'argent.........	Ag + Cl	143,5	+ 29,2	»
Protochlorure de palladium et de potassium.........	Pd + Cl + K Cl	163,1	+ 26,3	+ 24,0
Bichlorure de palladium et de potassium...........	Pd + Cl^2 + KCl	198,6	+ 39,5	+ 32,0
Protochlorure de platine et de potassium..........	Pt + Cl + KCl	209,1	+ 22,6	+ 20,9
Bichlorure de platine et de potassium.............	Pt + Cl^2 + KCl	244,6	+ 44,7	+ 42,3

Action de la chaleur. — La chaleur décompose entièrement les chlorures d'or et des métaux de la famille du platine, en les résolvant en leurs éléments. Mais, par une action ménagée, on peut enlever la moitié de leur chlore au bichlorure de platine $PtCl^2$ et au chlorure cuivrique Cu^2Cl^2, qui se trouvent ramenés à l'état de chlorures inférieurs PtCl et Cu^2Cl. Les autres chlorures sont indécomposables par la chaleur.

Action de la lumière. — Tout le monde connaît la propriété remarquable du chlorure d'argent de noircir à la lumière. Après avoir subi cette action, il est devenu insoluble dans l'ammoniaque et dans l'hyposulfite de soude. Gay-Lussac pensait que le chlorure d'argent ainsi modifié avait perdu la moitié de son chlore; d'après d'autres savants, il se formerait un sous-chlorure d'argent. Quoi qu'il en soit d'ailleurs, cette réaction est endothermique et, comme le fait observer M. Berthelot, l'action de la lumière, dans cette circonstance, est comparable à celle de l'effluve : elle ne résout pas les composés binaires en leurs éléments, mais décompose une partie du produit en éléments libres, en même temps qu'elle engendre des combinaisons plus compliquées (1). Le noircissement du chlorure cuivreux est dû à un phénomène du même ordre.

Action de l'électricité. — Tous les chlorures sont décomposables par l'électricité. Cette méthode a permis d'isoler le magnésium, le baryum, le strontium et le calcium, par l'action d'un courant électrique sur leurs chlorures fondus (Bunsen et Matthiessen). Pour obtenir l'aluminium par l'électrolyse, M. Sainte-Claire Deville a remplacé le chlorure simple, qui est infusible, par le chlorure double d'aluminium et de sodium.

Action de l'oxygène. — L'oxygène décompose certains chlorures, tels que le chlorure d'aluminium et le chlorure de manganèse. On a, en effet, pour l'aluminium :

$$Al^2 + O^3 = Al^2O^3 \text{ dégage } + 195^{Cal},8$$
$$Al^2 + Cl^3 = Al^2Cl^3 \text{ anhydre dégage } + 160^{Cal},9.$$

La décomposition du chlorure d'aluminium est par suite exothermique; elle dégage $+ 34^{Cal},9$. M. Berthelot a constaté, en effet, que le chlorure d'aluminium, chauffé au rouge sombre dans un courant d'oxygène, donne naissance à du chlore; la réaction est incomplète à cette température.

Le chlorure manganeux anhydre dégage du chlore, quand on le chauffe au rouge dans une atmosphère d'oxygène, bien que la chaleur de formation du chlorure (55 calories) surpasse celle de l'oxyde manganeux (47 calories); mais l'oxyde formé dans ces conditions est l'oxyde salin, dont la chaleur de formation doit être voisine de celle du bioxyde (58 calories); la réaction, dans ce cas encore, est donc conforme aux prévisions thermiques. — On explique de même la décomposition du perchlorure de fer par l'oxygène : la chaleur rouge le dissocie partiellement en protochlorure et en chlore libre, et la transformation du protoiodure en sesquioxyde correspond à un dégagement de chaleur (2).

M. Berthelot a constaté que le protochlorure d'étain anhydre, chauffé en présence de l'oxygène à 500 degrés, dans un tube scellé, donne du bichlorure et de l'acide stannique. On a en effet :

$$2SnCl + O^2 = SnCl^2 + SnO^2 \text{ dégage } + 50^{Cal},4.$$

(1) *Mécanique chimique*, t. II, p. 398 et 411.
(2) *Ibid.*, t. II, p. 482.

Le chlorure stannique et l'oxygène ne donnent pas de chlore, quand on fait passer le gaz et le chlorure en vapeurs dans un tube chauffé au rouge ; cette absence de réaction tient à ce que les chaleurs de formation du bichlorure d'étain et de l'acide stannique sont presque égales (Berthelot).

Action du soufre. — Le soufre ne décompose pas les chlorures des métaux alcalins et alcalino-terreux ; mais il transforme les autres chlorures métalliques en sulfures avec dégagement de chlorure de soufre. C'est grâce à la formation de ce second produit que la réaction devient possible, car on sait que la chaleur de formation des sulfures est en général inférieure à celle des chlorures correspondants.

Action de l'hydrogène. — L'hydrogène est sans action sur les chlorures des métaux alcalins et alcalino-terreux, mais il réduit les chlorures des autres métaux. Cependant la chaleur de formation de ces chlorures dépasse notablement celle de l'acide chlorhydrique (+22 calories). De fait, nous avons vu plus haut que tous les métaux, à l'exception de l'or, décomposent le gaz chlorhydrique conformément au principe du travail maximum. Il semble donc que la réaction inverse ne puisse se produire. Tout s'explique néanmoins si l'on considère qu'à la température où les chlorures sont réduits par l'hydrogène, ils subissent une dissociation partielle.

Soit par exemple le chlorure d'argent : quand on le chauffe entre 500 et 800 degrés, il se décompose en donnant du chlore, du chlorure argentique et du sous-chlorure Ag^2Cl. Le chlore libre s'unit à l'hydrogène avec dégagement de chaleur, pour donner de l'acide chlorhydrique. En présence d'une quantité limitée d'hydrogène, la réaction s'arrêterait bientôt. Mais en faisant intervenir un courant continu d'hydrogène, cet équilibre ne pourra subsister ; de nouvelles portions de chlorure d'argent subiront une dissociation partielle, et le chlore étant toujours entraîné à mesure qu'il se forme, la réduction pourra devenir totale. Les mêmes considérations s'appliquent à la réduction du chlorure mercureux et de la plupart des autres chlorures métalliques (1). Quelques-uns, cependant, ne paraissent pas se dissocier à la température à laquelle ils éprouvent une réduction apparente sous l'action de l'hydrogène, tel le chlorure de cadmium, chauffé dans un courant d'azote pur ; mais M. Berthelot a montré que, dans ce phénomène, il y a lieu de tenir compte de la formation d'un chlorhydrate de chlorure :

$$2\,CdCl + H = CdCl,HCl + Cd,$$

composé dont la formation dégage près de 15 calories. Ce chlorhydrate de chlorure est détruit aussitôt formé, mais il s'en reproduit à chaque instant de nouvelles doses sous l'action de l'hydrogène. Cette action se répétant sans cesse, la réduction du chlorure peut devenir totale (2).

(1) *Mécanique chimique*, t. II, p. 526.
(2) *Ann. de phys. et de chim.*, 5e sér., t. XXIII, p. 91.

Action du chlore. — Le chlore agit sur quelques chlorures inférieurs pour les transformer en perchlorures. Ainsi le protochlorure de fer chauffé dans un courant de chlore donne du sesquichlorure.

M. Berthelot a signalé l'existence d'un chlorhydrate perchloruré de manganèse qui se forme dans la préparation du chlore. Quand on fait passer du chlore dans une dissolution concentrée de chlorure manganeux, additionnée d'acide chlorhydrique fumant, on constate que la solubilité du chlore est trois fois plus grande que dans les solutions aqueuses de chlorure de manganèse; la liqueur brunit sans donner de précipité. Le composé qui se forme dans ces conditions est, d'après M. Berthelot, un chlorhydrate perchloruré de manganèse ayant pour composition :

$$HCl^3 + n MnCl \quad \text{ou} \quad Mn^2Cl^4 + n HCl.$$

Ce composé prend naissance quand on met en présence l'acide chlorhydrique et le bioxyde de manganèse. L'action, incomplète à froid, se poursuit plus loin, quand on chauffe le mélange à 100 degrés dans un tube scellé; mais, après refroidissement, on observe la formation d'un précipité de bioxyde de manganèse. Si le chlore peut se dégager, cette rétrogradation n'a plus lieu, et le chlorhydrate de perchlorure se décompose intégralement.

Quand on dilue la dissolution fortement acide de chlorure de manganèse saturée de chlore, il se produit un abondant précipité de bioxyde. Ce phénomène tient à l'hydratation complète de l'hydracide anhydre que renfermait la solution concentrée. Cette précipitation devient alors exothermique, car on a :

$$MnCl \textit{ étendu} + 2HO + Cl \textit{ gaz} = MnO^2 + 2HCl \textit{ étendu}, \text{ dégage } + 3^{Cal},7.$$

Dans les liqueurs concentrées, l'acide chlorhydrique anhydre intervient avec son énergie propre; la mise en liberté de MnO^2 est alors impossible, parce que son action sur HCl gazeux, avec formation de MnCl et dégagement de chlore, dégage $+12^{Cal},9$.

M. Ditte a constaté des phénomènes identiques en saturant de chlore une dissolution de chlorure de plomb. Les solutions aqueuses, traitées de cette façon, laissent déposer du bioxyde; si, au contraire, on a ajouté au préalable de l'acide chlorhydrique à la dissolution, et qu'on y fasse passer un courant de chlore, en présence d'un excès de chlorure, ce dernier se dissout peu à peu jusqu'à ce que la dissolution renferme 180 grammes de chlorure par litre de liquide contenant 290 grammes d'hydracide anhydre. Cette dissolution, étendue d'eau, donne un précipité de bioxyde de plomb.

La quantité de chlorure de plomb dissous est proportionnelle à la quantité d'acide que contient la liqueur, et la stabilité de la solution diminue avec l'élévation de la température; en un mot, on retrouve ici des équilibres comparables à ceux que M. Berthelot a découverts dans les dissolutions provenant de l'attaque du bioxyde de manganèse par l'acide chlorhydrique, et tous ces phénomènes ne peuvent s'expliquer qu'en admettant la formation d'un *chlorhydrate perchloruré de plomb*.

ACTION DE L'EAU, HYDRATES. — OXYCHLORURES.

Action de l'eau sur les chlorures anhydres. — L'eau décompose un certain nombre de chlorures à la température ordinaire, tantôt en les transformant en acide chlorhydrique et oxyde acide (chlorure de titane), tantôt en formant un oxychlorure et de l'acide chlorhydrique libre (chlorures d'antimoine et de bismuth). Un certain nombre de chlorures terreux, indécomposables par l'eau à la température ordinaire, donnent de l'acide chlorhydrique et un oxyde quand on évapore leurs dissolutions. Enfin la plupart des chlorures sont décomposés au rouge par la vapeur d'eau.

M. Berthelot a montré que tous ces déplacements de l'hydracide par l'eau sont conformes aux données thermiques. La chaleur de formation de l'eau liquide étant $+34^{Cal},5$ et celle de l'acide chlorhydrique étendu étant $+39^{Cal},5$, les chlorures acides seront décomposés par l'eau, toutes les fois que la chaleur dégagée par l'union du chlore au métal ne dépassera celle de l'oxyde correspondant que d'une quantité inférieure à $+39^{Cal},3-34,5=+4^{Cal},8$ (pour chaque équivalent de chlore substitué) (1). Ainsi on voit de suite que les chlorures d'étain et d'antimoine devront être décomposés par l'eau. On a en effet :

$Sb + Cl^3$	dégage	$+ 86^{Cal},3$;	$Sb + O^3$	dégage environ	$+ 84^{Cal},0$
$Sn + Cl^2$	—	$64\ ,6$;	$Sn + O^2$	—	$+ 67,\ 6.$

Remarquons, toutefois, que si la chaleur de formation de l'eau liquide est inférieure à celle de l'acide chlorhydrique étendu, la chaleur de formation de l'eau gazeuse $+(29^{Cal},5)$ dépasse celle de l'hydracide anhydre ($+22$ calories).

Quand on opérera avec l'eau gazeuse, la décomposition des chlorures ne sera donc possible qu'autant que leur chaleur de formation surpassera celles des oxydes, d'une quantité plus grande que

$$+ 29,5 - 22 = + 7,5.$$

Toutes les fois que la différence sera moindre, on pourra obtenir des réactions inverses. Aussi l'acide stannique et l'acide antimonique se transforment-ils en chlorures sous l'action de l'acide chlorhydrique gazeux ou en dissolution concentrée. A un certain degré de concentration, correspondent certains équilibres qui s'accompagnent de la formation d'oxychlorures.

Hydrates. — Dans l'étude des actions réciproques entre l'eau et l'acide chlorhydrique, il faut tenir compte des hydrates définis que peuvent former certains chlorures, et qui interviennent avec leur chaleur propre pour modifier le sens de la réaction. Pour expliquer la décomposition des chlorures de magné-

(1) *Mécanique chimique*, t. II, p. 568.

sium, d'aluminium, de fer, etc., quand on évapore leurs dissolutions, on a émis l'hypothèse que les chlorures dissous constituent de véritables *chlorhydrates d'oxydes;* l'action de la chaleur consisterait donc simplement à séparer l'acide chlorhydrique et l'oxyde, qui existeraient tout formés dans la dissolution. M. Berthelot a montré l'inutilité de cette supposition.

Ainsi le chlorure d'aluminium anhydre dégageant $+160^{Cal},9$, tandis que l'alumine en dégage $+194,4$, ce chlorure devra se transformer en oxyde sous l'action de la vapeur d'eau, puisque la différence $+33^{Cal},5$ est supérieure à $+7^{Cal},5 \times 3$.

En traitant, au contraire, l'alumine hydratée par l'acide chlorhydrique dilué, on constate un dégagement de $+9,0 \times 3 = 27^{Cal},0$, avec formation de chlorure d'aluminium dissous. C'est la chaleur considérable dégagée par la formation de l'hydrate de chlorure, qui détermine cette réaction inverse. La décomposition par la vapeur d'eau d'un grand nombre de chlorures métalliques, dont la chaleur ne diffère de celle des oxydes que d'une quantité moindre que $+7^{Cal},5$, doit être attribuée également à la formation d'hydrates ou d'oxychlorures.

Oxychlorures. — C'est ici le lieu de rappeler un travail important de M. Berthelot au sujet de la formation des oxychlorures. Ces composés se produisent dans une foule de circonstances, soit quand on précipite incomplètement certains chlorures dissous par un alcali, soit, plus simplement, quand on chauffe ces dissolutions en présence de certains sels.

Les expériences de M. Berthelot ont porté sur l'*atacamite*, dont la composition est représentée par la formule $CuCl,3CuO,4HO$. La chaleur de formation de cet hydrate, déduite de l'action de l'acide chlorhydrique et de la potasse, est égale à $+11^{Cal},5$, à partir de l'eau liquide. A 160 degrés, cette chaleur serait égale à environ $+13$ calories. La formation de l'oxychlorure de cuivre anhydre $CuCl,3CuO$ ne dégage que $+0^{Cal},6$. Ainsi, l'association de l'eau avec l'oxyde de cuivre et le chlorure cuivrique séparés, dégage $+11^{Cal},5$ et l'hydratation de l'oxychlorure anhydre en dégage $+10,9$.

Comme le dit justement M. Berthelot : « C'est l'eau qui sert de lien principal au système complexe formé par l'oxychlorure. »

La chaleur de dissolution du chlorure anhydre n'étant que de $5^{Cal},5$, on comprend pourquoi l'oxyde de cuivre hydraté, employé en excès, précipite les solutions de chlorure cuivrique ; ce phénomène est dû à la prépondérance thermique de l'oxychlorure. D'après M. Berthelot, il suffit d'ajouter 3 équivalents de potasse à une dissolution contenant 4 équivalents de chlorure cuivrique pour en précipiter tout le cuivre.

La précipitation de l'atacamite, quand on soumet les dissolutions de chlorure de cuivre à l'action de la chaleur, s'explique par la diminution de la chaleur de formation du chlorure cuivrique avec la température, et par la dissociation des hydrates de chlorure existant dans les dissolutions.

La formation du chlorure cuivrique dissous, à l'aide de l'oxyde de cuivre et de l'acide chlorhydrique étendu, dégage $+7^{Cal},5$ à 15 degrés. Elle se réduit à $+6^{Cal},0$ vers 100 degrés. La chaleur de formation du chlorure de cuivre, séparé de l'eau, ne serait pas supérieure à $+4^{Cal},0$ à la même température, ce qui cor-

respondrait à $+12$ calories pour $3\,CuCl$, nombre inférieur aux 13 calories dégagées par la formation de l'atacamite à 100 degrés. Il suffira que l'hydrate de chlorure se décompose sous l'action de la chaleur, en donnant un peu de chlorure anhydre, pour qu'il se forme un précipité d'atacamite.

La formation des oxychlorures, et plus généralement des sels basiques, dans les dissolutions salines convenablement chauffées, s'accomplit donc sous le triple concours de la diminution de la chaleur de formation des sels dissous, de la dissociation des hydrates, et de la chaleur de formation considérable des sels basiques.

ACTION DES ACIDES ET DE L'AMMONIAQUE.

Action de l'acide chlorhydrique. Chlorhydrates de chlorures. — On connaît depuis longtemps la propriété que possèdent quelques chlorures métalliques de se combiner à l'acide chlorhydrique pour donner naissance à des composés définis.

Le chlorhydrate de chlorure d'or $AuCl^3,HCl$ et le chlorhydrate de chlorure de platine $PtCl^2,HCl+6\,HO$ sont décrits dans tous les traités.

Les travaux récents de M. Berthelot et de M. Ditte ont prouvé que la plupart des chlorures peuvent donner naissance à des combinaisons analogues.

L'action de l'acide chlorhydrique sur les chlorures a été étudiée avec beaucoup de soin par M. Ditte.

Cette action donne naissance à deux ordres de phénomènes bien distincts : certains chlorures se dissolvent en proportion correspondante à la quantité d'acide que renferme la liqueur ; pour d'autres, au contraire, la solubilité diminue à mesure que la proportion d'acide augmente.

1er *cas.* — Le bichlorure de mercure peut être considéré comme le type des chlorures de la première classe. La solubilité croît d'abord régulièrement avec la concentration de la liqueur, puis, à partir d'une certaine limite, la quantité de chlorure dissous augmente avec lenteur. A ce moment, en refroidissant le liquide, et en variant la concentration de l'acide, on obtient une série de chlorhydrates de chlorures dissociables par l'eau.

Cette dissociation rend compte des phénomènes observés : un chlorhydrate de chlorure donné ne peut se former qu'à partir du moment où la quantité d'acide contenue dans la liqueur dépasse la limite qui correspond à la dissociation de ce composé. La proportion d'acide augmentant sans cesse, on atteint une seconde limite à partir de laquelle un second chlorhydrate plus acide peut se produire, et ainsi de suite. M. Ditte a pu isoler ainsi successivement les chlorhydrates suivants :

$HgCl,HCl,7\,HO,$
$3\,HgCl,2\,HCl,14\,HO,$
$4\,HgCl,HCl,12\,HO,$
$4\,HgCl,HCl,9\,HO,$
$6\,HgCl,HCl,10\,HO.$
$6\,HgCl,HCl.$

Les chlorhydrates de chlorures $AuCl^3,HCl$; $PtCl^2,HCl$; $Bi^2Cl^3,3HCl$; $Sb^2Cl^3,3HCl$ se rattachent au même type.

A côté des chlorures de cette catégorie il faut en signaler d'autres qui, bien que solubles dans les solutions chlorhydriques proportionnellement à la quantité d'acide qu'ils renferment, sont cependant impropres à donner des chlorhydrates de chlorures. La solubilité de ces chlorures est plus grande à chaud qu'à froid, et les dissolutions saturées à chaud abandonnent par refroidissement le chlorure cristallisé. De ce nombre sont les chlorures d'argent, de cuivre Cu^2Cl, de mercure Hg^2Cl.

2e *cas*. — La solubilité des chlorures de ce type diminue graduellement, à mesure que la quantité d'acide chlorhydrique augmente dans la liqueur. Elle est plus grande à chaud qu'à froid.

Les dissolutions concentrées donnent, par refroidissement, des chlorures hydratés cristallisés, qui renferment moins d'eau que ceux qu'on obtient par évaporation des dissolutions aqueuses. M. Ditte a obtenu, dans ces conditions, les chlorures suivants :

	Produit.	Au lieu de
CaCl	CaCl,2HO	CaCl,6HO
SrCl	SrCl,2HO	SrCl,6HO
MgCl	MgCl,2HO	MgCl,6HO
CuCl'	CuCl,HO	CuCl,2HO
CoCl	2CoCl,3HO	CoCl,6HO
CoCl	CoCl,HO	CoCl,6HO
NiCl	NiCl,HO	NiCl,6HO
MnCl	MnCl,2HO	MnCl,4HO

M. Berthelot a obtenu un chlorhydrate hydraté de chlorure de cadmium $CdCl,HCl+7HO$, en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique dans une dissolution saturée de chlorure de cadmium, additionnée d'acide chlorhydrique concentré. Ce corps se dissocie à l'air. Sa formation dégage $+20^{Cal},1$ à partir de l'eau liquide, et $+15^{Cal},0$ à partir de l'eau solide. La chaleur d'hydratation étant peu considérable, d'après les analogies, il en résulte que ce dégagement notable de chaleur doit être attribué presque exclusivement à la combinaison de l'hydracide et du chlorure. Par la grandeur de leur chaleur de formation, ces corps peuvent donc être comparés aux fluorhydrates de fluorures et aux sulfhydrates de sulfures. Ils interviennent probablement dans un grand nombre de réactions; c'est ainsi que, d'après M. Berthelot, la transformation du calomel en mercure métallique et en sublimé corrosif, sous l'action du chlorure de sodium ou de l'acide chlorhydrique, réaction correspondant à une absorption de $-9^{Cal},5$, est déterminée par la formation d'un chlorhydrate de chlorure, qui dégage une quantité de chaleur plus considérable.

C'est par suite de la formation de ces chlorhydrates de chlorures, qu'un certain nombre de chlorures, qui ne se dissocient pas quand on les chauffe dans un gaz inerte, sont réduits par un courant d'hydrogène. Cette action a déjà été signalée plus haut (voy. p. 157).

M. Berthelot a constaté que les chlorures alcalins, en présence d'une atmosphère d'hydracide anhydre, se convertissent partiellement en chlorhydrates de chlorures. Cette réaction a lieu avec dégagement de chaleur; mais le produit de la réaction se décompose en présence de l'eau, parce que sa formation dégage une quantité de chaleur inférieure à celle qui résulte de l'union de l'hydracide et de l'eau.

Action de l'acide bromhydrique et de l'acide iodhydrique. — Le chlore déplace le brome et l'iode des bromures et des iodures, mais l'acide bromhydrique et l'acide iodhydrique peuvent déplacer le chlore de ses combinaisons avec l'argent et les métaux. Ce renversement des réactions est dû, ainsi que l'a montré M. Berthelot, à l'énergie plus grande dégagée par le chlore dans sa combinaison avec l'hydrogène.

L'acide iodhydrique gazeux transforme le chlorure d'argent en iodure, parce que la différence entre la chaleur de formation de l'acide chlorhydrique (+22 calories) et celle de l'acide iodhydrique ($-0^{Cal},8$), est plus grande que l'écart entre la chaleur de formation du chlorure et de l'iodure d'argent ($29^{Cal},2 - 14^{Cal},3 = 14^{Cal},9$). L'acide iodhydrique dissous décompose de même le chlorure d'argent, parce que la différence entre la chaleur de formation des hydracides dissous ($39,3 - 13,2 = 26,1$) dépasse celle qu'on observe entre les combinaisons des deux éléments halogènes avec l'argent. La comparaison des chaleurs de formation des iodures de mercure et de l'iodure de plomb avec celle des chlorures correspondants, permet de prévoir un déplacement du même ordre. On constate, en effet, que les chlorures de ces métaux se transforment en iodures, au contact de l'acide iodhydrique gazeux ou dissous.

L'acide bromhydrique transforme de même les chlorures en bromures.

L'action de l'acide iodhydrique et de l'acide bromhydrique sur les chlorures alcalins dissous, donne lieu à des phénomènes plus complexes, à cause des quantités à peu près égales de chaleur dégagées dans la formation des chlorures, bromures et iodures alcalins dissous, au moyen des hydracides étendus. Les actions inverses peuvent se produire, suivant les conditions de l'expérience; les acides iodhydrique ou bromhydrique, évaporés en présence d'un chlorure alcalin, déplacent l'acide chlorhydrique, tandis que ce dernier acide précipite du chlorure de potassium, quand on verse sa dissolution concentrée dans une liqueur saturée à froid d'iodure de potassium.

M. Berthelot explique tous ces phénomènes de la manière suivante : quand on verse une dissolution d'acide iodhydrique ou bromhydrique dans un chlorure alcalin dissous dans 20 parties d'eau, il se fait d'abord un certain partage entre les hydracides et la base. Pendant l'évaporation, l'acide chlorhydrique est chassé en plus grande quantité que le second hydracide, par suite de sa tension plus grande à l'état anhydre. On sait, en effet, que la composition des hydrates d'acide chlorhydrique qui bouillent à température fixe, sous des pressions diverses, est comprise, d'après Roscoë et Dittmar, entre les limites correspondant à $HCl + 6,7\,H^2O^2$ jusqu'à $HCl + 9,3\,H^2O^2$; les hydrates d'acide bromhydrique et d'acide iodhydrique qui distillent à un point fixe, varient

seulement pour différentes pressions, de $HBr + 4,2 H^2O^2$ à $HBr + 5 H^2O^2$ et de $HI + 4,7 H^2O^2$ à $HI + 5,5 H^2O^2$.

Il faut ajouter aussi à cette influence, la différence de volatilité des divers hydracides, volatilité décroissante à partir de l'acide chlorhydrique jusqu'à l'acide iodhydrique. Ces deux causes concourent à l'élimination de l'acide chlorhydrique pendant l'évaporation de la liqueur; mais cette élimination ne peut être complète qu'en présence d'un excès du second hydracide.

La précipitation du chlorure de potassium, par l'addition d'acide chlorhydrique concentré à une dissolution d'iodure de potassium, provient du partage de la base entre les deux hydracides, et de la dissolution de l'acide chlorhydrique anhydre dans l'eau saturée de chlorure de potassium; l'équilibre d'abord formé se trouvant détruit, il se forme une nouvelle quantité de chlorure de potassium que l'acide chlorhydrique anhydre, contenu dans la liqueur, précipite de nouveau. Avec un excès considérable d'acide chlorhydrique, l'iodure de potassium est presque entièrement décomposé.

Action de l'acide cyanhydrique. — L'action de l'acide cyanhydrique sur les chlorures donne lieu à des remarques intéressantes. Suivant les conditions où l'on opère, on observe, en effet, des phénomènes curieux de renversement des réactions. M. Berthelot a montré que ces actions inverses peuvent être prévues par la comparaison des chaleurs dégagées par l'union de l'acide chlorhydrique et de l'acide cyanhydrique avec les diverses bases. Soit, par exemple, l'action de ces deux acides sur la potasse et l'oxyde de mercure :

				Cal
HCl *étendu*	+ KO *étendue,*	dégage...	+	13,7
—	+ HgO *précipité,*	— ...	+	9,5
HCy *étendu*	+ KO *étendue,*	— ...	+	3,0
—	+ HgO *précipité,*	— ...	+	15,5

La précipitation du chlorure de mercure par la potasse doit donc s'accomplir avec un dégagement de $+ 4^{Cal},2$.

On voit, d'autre part, que la potasse ne peut précipiter une solution de cyanure de mercure, tandis que l'oxyde doit déplacer la potasse dans une solution de cyanure de potassium. Cette réaction a lieu effectivement avec un dégagement de 12 calories, nombre qui représente effectivement la différence entre les chaleurs de formation du cyanure de mercure et du cyanure de potassium.

Il résulte encore des nombres précédents que l'acide chlorhydrique, versé dans une dissolution de cyanure de potassium, doit déplacer l'acide cyanhydrique avec un dégagement de $+ 10^{Cal},7$. En mélangeant, au contraire, une dissolution de chlorure de mercure avec l'acide cyanhydrique, on observe un dégagement de + 6 calories, nombre égal à la différence entre les chaleurs de formation du cyanure et du chlorure de mercure. Les affinités de l'acide chlorhydrique et de l'acide cyanhydrique paraissent ainsi renversées, selon qu'on les oppose à l'oxyde de mercure ou à la potasse.

Ce n'est pas tout. Les réactions changent encore de signe quand on fait réagir les hydracides anhydres. On a, dans ce cas:

$$HCl\ gaz. + HgO\ sol. = HgCl\ sol. + HO\ gaz.,\ \text{dégage} + 23^{Cal},5,$$
$$HCy\ gaz. + HgO\ sol. = HgCy\ sol. + HO\ gaz.,\ \text{dégage} + 18^{Cal},3.$$

Le déplacement de l'acide cyanhydrique par l'acide chlorhydrique a lieu à froid, dans ces conditions, avec un dégagement de $+5^{Cal},2$. Cette décomposition du cyanure de mercure se produit encore avec l'acide chlorhydrique en solution concentrée, et contenant par suite une certaine dose d'hydracide anhydre; l'action ne s'arrête que lorsque la densité de l'acide devient inférieure à 1,10, limite qui correspond à l'hydrate $HCl + 7H^2O^2$.

Action de l'ammoniaque. — Un grand nombre de chlorures métalliques absorbent le gaz ammoniac, avec lequel ils forment des composés définis.

Les chlorures de calcium et de strontium donnent les chlorures ammoniacaux :

$$CaCl + 4AzH^3, \quad SrCl + 4AzH^3.$$

Le chlorure d'argent donne les deux composés:

$$2AgCl + 3AzH^3, \quad AgCl + 3AzH^3.$$

Ces chlorures ammoniacaux se décomposent en chlorures anhydres et en ammoniaque, sous l'action de la chaleur.

Le chlorure cuivreux donne les trois combinaisons :

$$2(Cu^2Cl)AzH^3, \quad Cu^2Cl,AzH^3, \quad Cu^2Cl,2AzH^3.$$

Le chlorure cuivrique, saturé de gaz ammoniac, se transforme en $CuCl,3AzH^3$; ce composé, chauffé à 140 degrés, perd les deux tiers de son ammoniaque pour former $CuCl,AzH^3$. Enfin, ce dernier composé, chauffé à une température plus haute, donne du sel ammoniac, de l'azote et du chlorure cuivreux.

Les chlorures ammoniacaux de cobalt $CoCl,2AzH^3$, de nickel $NiCl,3AzH^3$, perdent, par la calcination, de l'ammoniaque et du chlorure d'ammonium, et laissent un résidu de métal mêlé de chlorure. Le chlorure ferreux absorbe l'ammoniaque à froid, en donnant $FeCl,3AzH^3$. Chauffé au rouge dans un courant de gaz ammoniac sec, il se transforme en azoture de fer et chlorure d'ammonium. Le chorure ferrique forme avec l'ammoniaque le composé Fe^2Cl^3,AzH^3, que l'action de la chaleur décompose partiellement en chlorure ferreux. Le chlorure d'aluminium, saturé d'ammoniaque, donne le composé $Al^2Cl^3,3AzH^3$ qui, soumis à la distillation, perd de l'ammoniaque en se transformant en Al^2Cl^3,AzH^3. Ce chlorure peut se combiner également à l'hydrogène phosphoré en donnant un composé cristallisé; il en est de même des chlorures d'étain et de titane, et du chlorure cuivreux qui forme Cu^2Cl,PH^3 (Riban).

M. Isambert a déterminé les tensions et les chaleurs de combinaison de quelques-uns de ces composés. Il a trouvé pour les chlorures et les iodures de palladiammonium :

		Cal.		mm.
$PdIAzH^3 + AzH^3$	dégage	+ 12,88 ;	sa tension de dissociation est de	760 à 110 degrés.
$PdIAzH^3 + 2AzH^3$	—	17 ;	—	à 235 —
$PdClAzH^3 + AzH^3$	—	15,56 ;	—	à 210 —

Il a trouvé de même, pour d'autres chlorures ammonio-métalliques :

		Cal.		mm.
$ZnClAzH^3 + AzH^3$	dégage	+ 11,90 ;	sa tension de dissociation est de	760 à 89 degrés.
$MgClAzH^3 + 2AzH^3$	—	$2 \times 13,07$ environ ;	—	à 142 —
$CaCl + AzH^3$	—	14,03	—	vers 180 —

Il résulte de ces nombres, que les tensions de dissociation de ces composés sont d'autant plus faibles, à la même température, que la chaleur de combinaison est plus grande.

CLASSIFICATION DES CHLORURES. — CHLORURES DOUBLES.

On a cherché à appliquer aux chlorures la classification adoptée pour les oxydes.

On considère comme *chlorures basiques*, les chlorures alcalins qui, par rapport au chlorure de platine et à d'autres chlorures, jouent le rôle de composés électro-positifs.

Les *chlorures acides* sont formés par l'union du chlore avec les métaux dont les oxydes présentent des propriétés acides, tels que l'antimoine, l'étain, le platine, etc. Cette manière de voir paraît justifiée par l'existence des sels doubles auxquels donnent naissance les chlorures de platine et d'étain, en s'unissant aux chlorures alcalins. Les chloroplatinates $KCl,PtCl^2$; AzH^4Cl, $PtCl^2$, etc., forment le type de ces composés. On leur a donné le nom de *chlorures salins* ou de *chlorosels*, pour rappeler leur analogie avec les sels provenant de l'union des bases et des acides oxygénés. Le nombre de ces chlorures salins est considérable.

On distingue enfin les *chlorures indifférents*, qui se combinent indifféremment avec les chlorures basiques ou les chlorures acides. Ainsi le chlorure de magnésium est considéré comme indifférent, parce qu'il donne des chlorures doubles avec les chlorures alcalins et avec les chlorures d'or et de platine.

Cette assimilation des chlorures aux acides et aux bases ne repose pas sur des analogies suffisantes. Il est plus simple d'envisager les chlorosels comme des chlorures doubles, comparables aux sulfates doubles.

M. Berthelot a publié récemment une série de mémoires sur cette question. Voici les principaux résultats numériques de son travail sur les sels doubles de mercure :

FORMULES	DISSOLUTION DANS L'EAU	FORMATION DU SEL CRISTALLISÉ	FORMATION ÉTAT DISSOUS
	Cal.	Cal.	Cal.
KCl,HgCl	— 7,5 à 14°	+ 1,9	+ 0,39 à 14°
KCl,HgCl,HO	— 8,3	+ 2,7	»
KCl,2HgCl	— 9,5	+ 2,4	+ 0,43 à 14°
KCl,2HgCl,2HO	— 11,3	+ 4,2	»
2KCl,3HgCl	— 16,8	+ 4,3	+ 0,8 à 14°
2KCl,3HgCl,3HO	— 19,6	+ 6,9	»
2KCl + HgCl	»	»	+ 0,61 à 14°
KBr + 2HgBr	— 8,9	+ 3,1	+ 2,75 à 8°
KBr + 2HgBr,2HO	— 12,2	+ 6,4	»
KBr + HgBr	»	»	+ 2,5 à 8°
2KBr + HgBr	»	»	+ 4,1 à 8°
4KBr + HgBr	»	»	+ 4,8 à 8°
KI,2HgI	»	+ 2,1 (Iod. rouge) + 5,1 (Iod. jaune)	» »
KI,2HgI,2HO	»	+ 2,3 (Iod. rouge) + 5,3 (Iod. jaune)	» »
HgCl + HgBr	— 3,2	sensiblement nulle	»
HgCl + HgI	»	(Id. depuis HgI rouge)	»
HgBr + HgI	»	(Id. depuis HgI rouge)	»
HgCl,HgCy	— 2,7	sensiblement nulle.	+ 0,2 à 14°

Le chlorure d'argent se dissout dans les chlorures alcalins, par suite de la formation d'un sel double, mais ce sel n'existe qu'à l'état dissocié. Par fusion ignée, on peut obtenir le composé AgCl + KCl, qui, traité par l'eau, absorbe —4^Cal^,3 au lieu de —4,5 qu'absorberait le chlorure de potassium ; la formation de ce sel double correspond donc à un phénomène thermique à peu près nul.

On peut préparer, par voie sèche, un grand nombre de chlorures doubles dont MM. Berthelot et Isloway ont entrepris l'étude au point de vue thermique. Ils ont reconnu que les sels doubles anhydres peuvent se diviser en deux catégories. Les premiers sont stables et peuvent subsister indéfiniment à la température ordinaire ; les seconds se transforment sous l'action du temps et reviennent progressivement à l'état de sels simples.

La chaleur de combinaison des chlorures doubles de la première classe est positive, ainsi qu'il résulte des nombres suivants, obtenus en traitant ces composés à froid par un grand excès d'eau :

MgCl + KCl dégage d'abord		+ 1,30 ;	puis après deux mois	+ 1,41
2MgCl + KCl	—	+ 3,17 ;	—	2,09
KCl + CaCl	—	+ 1,25 ;	—	1,22
BaCl + BaBr	—	+ 1,65 ;	—	1,61

Les sels doubles du second système présentent, au contraire, une chaleur de dissolution plus grande que la somme de celles de leurs composants. Ils

sont instables, car cette différence diminue et finit souvent par s'annuler à la longue.

Citons, comme exemples, NaCl + BaCl, qui reprend son état initial après deux mois ; KCl + BaCl qui, en un mois, varie de + 1,58 à + 1,81 ; SrCl + CaCl, qui, dans le même intervalle, change depuis + 1,80 jusqu'à + 1,69.

Ces sels jouent un rôle important dans un grand nombre de réactions ignées, et interviennent certainement dans les phénomènes de cristallisation par la voie sèche, que les chimistes ont mise si souvent à profit pour la reproduction des espèces minérales.

PRÉPARATION DES CHLORURES.

On peut classer les méthodes de préparation des chlorures en quatre catégories :

1° *Action directe du chlore.* — On prépare de cette façon les chlorures volatils, tels que le chlorure ferrique, le bichlorure d'étain, le chlorure d'antimoine. Quelquefois on prépare ce dernier chlorure en chauffant le métal avec du bichlorure de mercure, qui lui abandonne la moitié de son chlore. Pour préparer les chlorures d'or et de platine, on a recours à l'action du chlore naissant obtenu par l'action de l'eau régale.

2° *Action simultanée du chlore et du charbon.* — Les oxydes d'aluminium, de glucinium et des métaux terreux étant inattaquables par le chlore, on est obligé, pour préparer leurs chlorures, d'avoir recours à l'affinité supplémentaire du carbone qui s'empare de l'oxygène de l'oxyde pour donner de l'oxyde de carbone :

$$Al^2O^3 + 3Cl + 3C = Al^2Cl^3 + 3CO.$$

3° *Action de l'acide chlorhydrique.* — Pour obtenir les protochlorures des métaux qui s'unissent au chlore en proportions multiples, on fait agir l'acide chlorhydrique gazeux sur le métal porté au rouge. Exemple : la préparation du protochlorure de fer.

Les métaux des trois premières sections sont attaquables par l'acide chlorhydrique dissous avec formation d'un chlorure dissous; c'est de cette façon qu'on prépare le protochlorure d'étain. Dans cette préparation, on peut remplacer le métal par l'oxyde, le carbonate ou le sulfure. Quand on emploie l'oxyde, il y a formation d'eau. Le carbonate donne un dégagement d'acide carbonique; avec le sulfure il y a mise en liberté d'acide sulfhydrique.

4° *Double décomposition entre un chlorure et un sel.* — On prépare par ce procédé les chlorures insolubles, tels que le chlorure d'argent et le chlorure mercureux. Quand les chlorures sont volatils, on peut les obtenir en chauffant,

dans un matras, du chlorure de sodium avec le sulfate dont on veut obtenir le chlorure; le chlorure volatil se condense sur les parois de la partie supérieure du matras. Le bichlorure de mercure s'obtient d'ordinaire ainsi.

§ 3. — BROMURES.

Propriétés physiques. — Les bromures sont généralement solides. Ils sont presque toujours moins solubles que les chlorures correspondants. Les bromures de plomb et d'argent ainsi que le sous-bromure de mercure sont insolubles.

Chaleurs spécifiques. — Elles satisfont à la loi générale de Regnault et Wœstyn, et représentent approximativement la somme des chaleurs spécifiques des éléments.

CHALEURS SPÉCIFIQUES DES BROMURES.

Formules.	Équivalents.	Chaleur spécifique rapportée au poids équivalent. Trouvée.	Calculée.	Chaleur spécifique rapportée à l'unité de poids.
—	—	—	—	—
KBr	119,1	13,3	13,2	0,113
NaBr	103	14,1	13,5	0,138
AgBr	188	13,8	12,8	0,174
PbBr	183,5	9,7	10,0	0,053

Chaleurs de formation. — La chaleur de formation de ces composés a été mesurée par MM. Thomsen et Berthelot. Dans le tableau ci-dessous ne figure pas la chaleur d'un certain nombre de bromures dissous, tels que ceux de lithium, de magnésie, de manganèse et de fer. Mais il est facile de la calculer, la différence entre les chaleurs de formation d'un chlorure et d'un bromure dissous étant généralement la même qu'entre celles des hydracides correspondants (1).

Nous reproduisons, dans le tableau suivant, les chaleurs de formation des bromures, telles qu'elles résultent des déterminations de MM. Thomsen et Berthelot.

(1) *Mécanique chimique*, t. I, p. 379.

FORMATION DES BROMURES MÉTALLIQUES.

NOMS	COMPOSANTS	ÉQUIVALENTS	CHALEUR DÉGAGÉE			
			Br GAZEUX		Br LIQUIDE	
			SEL SOLIDE	SEL DISSOUS	SEL SOLIDE	SEL DISSOUS
Bromure de potassium	K + Br	119,1	+ 100,4	+ 95,0	+ 96,4	+ 91,0
— de sodium	Na + Br	103	+ 90,7	+ 90,4	+ 86,7	+ 86,4
— d'ammonium	Az + H^4 + Br	98	+ 85,7	+ 81,4	+ 81,7	+ 77,4
— de calcium	Ca + Br	100	+ 75,8	+ 88,0	+ 71,8	+ 84,0
— de strontium	Sr + Br	123,8	+ 84,0	+ 92,0	+ 80,0	+ 88,0
— d'aluminium	Al^2 + Br^3	267,4	+ 132,6 ou + 44,2 × 3	+ 219,5 ou + 73,2 × 3	+ 120,6 ou + 40,2 × 3	+ 207,5 ou + 69,2 × 3
— de zinc	Zn + Br	112,6	+ 43,1	+ 50,6	+ 39,1	+ 46,6
— de cadmium	Cd + Br	136	+ 42,1	+ 42,3	+ 38,1	+ 38,5
— de plomb	Pb + Br	183,5	+ 38,5	+ 33,5	+ 34,5	+ 29,5
— de thallium	Th + Br	284	+ 46,4	»	+ 42,4	»
— de thallium (per)	Th + Br^3	444	»	+ 69,3	»	+ 57,3
— stanneux	Sn + Br	139	+ 35,5	»	+ 31,5	»
— stannique	Sn + Br^2	219	+ 58,7 sol. + 57,2 liq.	+ 67,0	+ 50,7 sol. + 49,2 liq.	+ 59,0
— cuivreux	Cu^2 + Br	143,4	+ 30,0	»	+ 26,0	»
— cuivrique	Cu + Br	111,7	+ 21,4	+ 25,5	+ 17,4	+ 21,5
— mercureux	Hg^3 + Br	280	+ 39,2	»	+ 35,2	»
— mercurique	Hg + Br	180	+ 30,4	»	+ 26,4	»
— d'argent	Ag + Br	188	+ 27,7	»	+ 23,7	»
— aureux	Au^2 + Br	277	+ 5,0	»	+ 1,0	»
— aurique	Au^2 + Br^3	437	+ 24,1	+ 20,4	+ 12,1	+ 8,4
— de Pt et K (proto)	Pt + Br + KBr	298,1	+ 21,1	»	+ 17,0	»
— de Pt et K (bi)	Pt + Br^2 + KBr	378,1	+ 39,8	+ 38,8	+ 31,8	+ 30,8

Action de la chaleur et de la lumière. — Les bromures de la dernière section, à l'exception du bromure d'argent, sont décomposés par la chaleur. La lumière décompose le bromure cuivreux et le bromure d'argent de la même façon que les chlorures correspondants.

Action de l'oxygène. — L'examen du tableau de la page 119 montre que, si le brome gazeux doit décomposer presque tous les oxydes métalliques, la substitution inverse est cependant possible avec certains métaux tels que l'aluminium.

$$\begin{array}{lr} & \text{Cal.} \\ Al^2 + O^3 \text{ dégage environ} & +\ 195{,}8 \\ Al^2 + Br^3 \quad\quad — & +\ 132{,}6 \end{array} \Big\} \text{ différence : } + 63{,}2.$$

On constate, en effet, que le bromure d'aluminium s'enflamme quand on le chauffe, au rouge, dans un courant d'oxygène sec.

Le bromure manganeux subit la même décomposition. Avec les bromures de zinc et de magnésium, on observe des phénomènes d'équilibre ; le déplacement est incomplet. L'oxygène déplace le brome des deux bromures d'étain, en les transformant en acide stannique ; la chaleur dégagée est de $+31^{Cal},9$ pour le bromure stanneux et $+9,9$ pour le bromure stannique (1).

Action de l'hydrogène. — On a vu (p. 157), que bien que la chaleur de formation des chlorures dépasse celle de l'acide chlorhydrique, la réduction inverse des chlorures par l'hydrogène peut se produire dans certaines conditions, par suite de la dissociation de ces composés et de la formation de chlorhydrates de chlorures.

L'écart entre la chaleur de formation des bromures et celle de l'acide bromhydrique étant bien plus considérable encore, le renversement des réactions ne peut s'accomplir que difficilement; aussi M. Berthelot, en chauffant le bromure d'argent à 550 degrés, n'a-t-il obtenu qu'une réduction très incomplète.

Action du chlore. — Tous les oxydes métalliques, dégageant une quantité de chaleur à peu près égale en s'unissant aux trois hydracides pour donner des sels dissous, il en résulte que les bromures dissous devront être décomposés par le chlore, à cause de la prépondérance thermique de l'acide chlorhydrique formé dans la réaction. Cet excès correspond environ à $+10$ calories.

Le chlore gazeux décompose également tous les bromures solides, parce que la chaleur de formation des chlorures métalliques dépasse celle des bromures correspondants. La chaleur dégagée dans cette substitution varie d'ailleurs avec les différents métaux (2).

Action de l'eau. — La chaleur de formation de l'eau gazeuse étant $+29^{Cal},5$, et celle du gaz bromhydrique $+13^{Cal},5$, la condition nécessaire et suffisante

(1) *Mécanique chimique*, t. II, p. 483 et 495.
(2) *Ibid.*, t. II, p. 476.

pour qu'un bromure soit décomposé par la vapeur d'eau, c'est que la chaleur de formation de l'oxyde surpasse celle du bromure de + 16 calories.

Soit, par exemple, le bromure d'aluminium comparé à l'oxyde :

$$Al^2 + Br^3\ gaz.\ \text{dégage} + 132{,}6$$
$$Al^2 + O^3 \qquad — \quad + 195{,}8$$

La différence 63,2 étant supérieure à $16 \times 3 = 48$, le bromure d'aluminium sera décomposé par la vapeur d'eau.

Si l'on fait agir l'eau liquide, il y a lieu de tenir compte de la formation des hydrates de l'hydracide, de l'oxyde et du bromure. Examinons ce qui arrivera quand on traitera l'alumine hydratée par l'acide bromhydrique dissous.

On a :

$$\begin{cases} Al^2 + Br^3 + \text{eau} = Al^2Br^3\ \textit{hydraté dissous} \ldots + 219{,}5 \\ 3(H + O) = 3HO\ \textit{liquide} \ldots + 103{,}5 \end{cases}$$

$$\begin{cases} Al^2 + O^3 + \text{eau} = Al^2O^3\ \textit{hydraté} \ldots + 195{,}8 \\ 3(H + Br) + \text{eau} = 3HBr\ \textit{étendu} \ldots + 100{,}5 \end{cases}$$

La première somme + 323 surpassant la seconde + 296,3, l'attaque de l'alumine par l'acide bromhydrique dissous devra se produire, ainsi que l'expérience le vérifie.

La présence de l'eau détermine parfois le renversement des réactions, ce qui est dû à l'écart entre le nombre + 16, qui représente la différence entre la chaleur de formation de l'eau et de l'acide gazeux, et la différence + 1,0 entre les chaleurs de formation de l'eau liquide et de l'hydracide dissous. Ainsi, on a pour le bichlorure d'étain comparé à l'acide stannique :

$$\begin{array}{lr} & \text{Cal.} \\ Sn + Br^2\ gaz. = SnBr^2,\ \text{dégage} \ldots\ldots & + 50{,}7 \\ Sn + O^2 \quad = SnO^2, \quad — \quad \ldots\ldots & + 67{,}9 \end{array}$$

La chaleur de formation de l'oxyde dépasse celle du bromure d'une quantité supérieure à $1{,}0 \times 2$ et moindre de 16×2. Les deux réactions inverses peuvent donc se produire, selon le degré de concentration de l'hydracide (1).

Action des hydracides. — Nous avons vu plus haut que, tandis que le chlore déplace le brome et l'iode dans les combinaisons binaires, l'acide bromhydrique et l'acide iodhydrique décomposent les chlorures. Le principe du travail maximum, qui donne la clef de ces phénomènes, permet d'expliquer décomposition pareille des bromures par l'acide iodhydrique (2).

Quand on verse de l'acide chlorhydrique dans la solution d'un bromure, et qu'on soumet le tout à l'évaporation, il y a partage entre les deux hydracides. En employant un grand excès d'acide chlorhydrique, le déplacement est en-

(1) *Mécanique chimique*, t. II, p. 574.
(2) *Ibid.*, t. II, p. 538.

eore partiel. Voiei quelques-uns des résultats des expérienees de M. Berthelot :

$$KBr + 1,03\,HCl \text{ a fourni } 0,86\,KBr + 0,14\,KCl,$$
$$KBr + 7\,HCl \quad — \quad 0,84\,KBr + 0,16\,KCl.$$

L'acide iodhydrique déplace, au contraire, presque entièrement l'acide bromhydrique :

$$KBr + 1,03\,HI \text{ a donné } 0,60\,KI + 0,40\,KBr,$$
$$KBr + 2\,HI \quad — \quad 0,98\,KI.$$

Nous avons étudié, à propos de l'action des hydracides sur les chlorures, les phénomènes qui se passent pendant l'évaporation de ces liqueurs ; c'est l'acide dont la tension est la plus forte qui est chassé en quantité plus grande (voy. p. 163). La présence d'un grand excès de l'hydracide le plus volatil, peut cependant amener le déplacement partiel de l'hydracide plus fixe ; c'est ainsi que le bromure d'argent finit par être attaqué, quand on le chauffe longtemps avee une masse eonsidérable d'acide chlorhydrique eoncentré (1).

M. Berthelot a préparé un bromhydrate de bromure de cadmium, analogue au ehlorhydrate de chlorure. En abandonnant du bromure de sodium sec dans une atmosphère de gaz bromhydrique, il a obtenu un bromhydrate de bromure déeomposable par le mercure avec dégagement d'hydrogène ; la combinaison de HBr avee nNaBr dégage $+10^{Cal},8$. Le même proeédé a permis à M. Berthelot de constater l'absorption de l'acide bromhydrique par le bromure de potassium, le bromhydrate d'ammoniaque et le bromure d'argent. On peut eonelure de ces expériences à l'existence de bromhydrates de bromures partiellement dissociés (2).

§ 4. — IODURES.

États isomériques. — Les iodures de mercure et d'argent présentent de curieux phénomènes d'isomérie qui ont été étudiés avec soin par M. Berthelot (3).

On sait depuis longtemps que l'iodure rouge de mereure se transforme, sous l'action de la chaleur, en iodure jaune isomorphe. L'iodure rouge dissous dans l'iodure de potassium dégage $+2^{Cal},8$. L'iodure jaune donne, dans les mêmes conditions, un dégagement de $+4^{Cal},3$, moyenne d'un grand nombre de déterminations.

(1) *Mécanique chimique*, t. II, p. 503.
(2) *Ann. de chim. et de phys.*, t. II, p. 94.
(3) *Ibid.*, 5e sér., t. XXIX, p. 239.

La transformation d'un équivalent d'iodure jaune en iodure rouge dégage par suite $+1^{\text{Cal}},5$, et l'on a, pour la chaleur de formation des deux iodures :

	Cal.
Hg *liquide* + I *solide* = HgI jaune, dégage.......	+ 15,5
Hg *liquide* + I *solide* = HgI rouge, dégage.......	+ 17,0

Le dégagement de chaleur qui accompagne la métamorphose de l'iodure jaune en iodure rouge paraît capable d'élever sa température de + 10 degrés à + 170 degrés; cette température étant supérieure à celle où s'accomplit la transformation inverse, il en résulte que le changement ne peut être que progressif.

Quand on précipite une dissolution d'iodure de potassium par une dissolution d'azotate d'argent, on n'obtient pas immédiatement le dégagement de chaleur correspondant à la formation de l'iodure d'argent dans son état définitif. Les changements d'état, accusés par les variations du thermomètre, se succèdent d'ailleurs avec une grande rapidité pendant deux ou trois minutes, terme au bout duquel l'état final paraît définitivement atteint.

Voici les résultats d'une expérience de M. Berthelot :

	Cal.
Après une demi-minute	+ 21,06
Après une minute.................	+ 23,67
Après une minute et demie.........	+ 26,20
Après deux minutes................	+ 26,72

L'écart entre l'état initial et l'état final du précipité peut atteindre $+6^{\text{Cal}},6$.

En dissolvant l'iodure à l'état amorphe et à l'état cristallisé dans le cyanure de potassium, M. Berthelot a obtenu des dégagements de chaleur à peu près égaux ; la somme des travaux accomplis dans le passage de la première variété à la seconde est sensiblement nulle, ainsi que M. Berthelot l'a établi pour le passage du soufre amorphe au soufre octaédrique, et pour la transformation des composés organiques et isomères de même fonction chimique.

Les dégagements de chaleur observés dans la précipitation de l'iodure d'argent semblent au contraire indiquer une polymérisation ou plutôt un changement de fonction chimique. Il est probable qu'au moment de sa précipitation, l'iodure d'argent présente une constitution analogue à celle des iodures alcalins, et que ses variations exothermiques correspondent à sa métamorphose en un isomère condensé, présentant une constitution analogue à celle des iodures métalliques.

Cette manière de voir s'accorde avec les phénomènes thermiques observés par M. Berthelot, dans la précipitation par l'eau des iodures doubles d'argent et de potassium. Le sel double AgI,3KI,HO, traité par l'eau, absorbe $-15^{\text{Cal}},7$, et le précipité, redissous dans le cyanure de potassium, dégage $+11^{\text{Cal}},8$ au lieu de $+10^{\text{Cal}},2$, nombre observé dans la redissolution de l'iodure à l'état stable. L'iodure double 2AgI,3KI + 2HO absorvé — 16 calories, quand on le décompose par l'eau ; le thermomètre remonte aussitôt et, au bout de deux minutes, le dégagement est de $+0^{\text{Cal}},7$; l'iodure a alors atteint sa stabilité définitive, et sa dissolution dans le cyanure de potassium dégage $20^{\text{Cal}},0 = 10^{\text{Cal}},0 \times 2$.

En rapportant la chaleur absorbée dans la décomposition de ces deux iodures doubles à l'état stable de l'iodure d'argent, on trouve $-14^{Cal},1$ pour le premier et $-15^{Cal},3$ pour le second, tandis que la dissolution de 3KI pur dans la même quantité d'eau absorbe $-15^{Cal},96$; on serait donc amené à cette conséquence improbable que la formation des iodures doubles absorbe de la chaleur. Si, au contraire, on admet que l'iodure d'argent entre en combinaison avec l'iodure de potassium dans un état initial comparable à celui qu'il affecte au moment de sa précipitation, la formation des sels doubles deviendrait exothermique et cesserait de faire exception aux lois de la thermo-chimie. Dans cette hypothèse, la formation de AgI,3KI,HO dégagerait $+4^{Cal},7$ et celle de 2AgI, 3KI,2HO en dégagerait $+5,2$.

On expliquerait ainsi comment la chaleur de formation des sels haloïdes d'argent, à partir de l'oxyde et des hydracides, est supérieure à celle des sels alcalins correspondants, bien que les sels d'argent présentent avec ces derniers tant d'analogies. En réalité, les sels d'argent dans leur état instable sont comparables aux sels alcalins. Ce n'est qu'après leur transformation exothermique qu'ils se rapprochent des sels métalliques proprement dits (Berthelot).

Dans un travail récent, MM. Mallard et Lechatelier ont fait connaître un cas curieux de dimorphisme de l'iodure d'argent. Quand on chauffe de l'iodure d'argent à 138 degrés, il passe brusquement du blanc jaunâtre au jaune intense. Ce phénomène est accompagné d'un changement de forme cristalline; de cubique et de biréfringent qu'il est à la température ordinaire, il devient cubique et uniréfringent vers 146 degrés. Ce passage à la forme cubique correspond à une absorption de chaleur égale à $-1^{Cal},6$ par équivalent d'iodure transformé. Le coefficient de dilatation de l'iodure d'argent qui, d'après les mesures de M. Foucault, présente une anomalie si curieuse, redevient normal au-dessus de 146 degrés; après avoir subi une contraction considérable, il se dilate régulièrement jusqu'au point de fusion (Rodwell). Cette contraction qui accompagne la transformation de l'iodure, est un phénomène analogue à celui que présente la glace à zéro, au moment de son changement d'état. MM. Mallard et Lechatelier en ont conclu qu'un accroissement de pression doit abaisser la température de transformation de l'iodure comme il abaisse le point de fusion de la glace. Ils ont constaté en effet que, sous une pression de 2475 kilogrammes par centimètre carré, le passage de l'iodure d'argent à la symétrie cubique s'effectue à 20 degrés.

Propriétés physiques. — Tous les iodures sont solubles. Quelques-uns sont colorés; l'iodure d'argent et de plomb sont jaunes, l'iodure mercurique est rouge, etc.

La plupart d'entre eux sont fusibles; un certain nombre, tels que les iodures de mercure, de zinc, de potassium, de sodium, sont volatils.

Les iodures alcalins sont très solubles dans l'eau.

Les iodures de plomb, de cuivre, de bismuth, de mercure, d'argent, y sont complètement insolubles. Quelques-uns sont décomposés par l'eau, avec formation d'acide iodhydrique et précipitation d'un oxyde ou d'un oxyiodure; cette action sera étudiée plus loin.

Les chaleurs spécifiques des iodures satisfont à la relation découverte par Regnault : chacun des éléments qui les composent conserve la chaleur qu'il possède à l'état libre :

CHALEURS SPÉCIFIQUES DES IODURES.

Formules.	Équivalents.	Chaleur spécifique rapportée au poids équivalent. Trouvée.	Calculée.	Chaleur spécifique rapportée à l'unité de poids.
KI	166,1	13,5	13,3	0,819
NaI	150	13,0	13,6	0,087
AgI	235	14,4	12,9	0,062
HgI	227	9,5	10,0	0,012
Hg^2I	327	13,0	13,1	0,0395
Cu^2I	190,4	13,0	12,9	0,069
PbI	230,5	9,8	10,1	0,0427

Chaleurs de formation. — Elles ont été déterminées par M. Thomsen ; nous les reproduisons ici avec les corrections de M. Berthelot :

FORMATION DES IODURES MÉTALLIQUES.

NOMS	COMPOSANTS	ÉQUIVALENTS	CHALEUR DÉGAGÉE			
			I GAZEUX		I SOLIDE	
			SEL SOLIDE	SEL LIQUIDE	SEL SOLIDE	SEL DISSOUS
Iodure de potassium	K + I	166,1	+ 85,4	+ 80,1	+ 80,0	+ 74,7
— de sodium	Na + I	150	+ 74,2	+ 75,5	+ 68,8	+ 70,1
— d'ammonium	Az + H^4 + I	145	+ 70,5	+ 67,0	+ 65,1	+ 61,6
— de calcium	Ca + I	147	+ 59,3	+ 73,1	+ 53,9	+ 67,7
— d'aluminium	Al^2 + I^3	108,4	+ 86,3 ou 28,8 × 3	+ 175,3 ou + 58,4 × 3	+ 70,1 ou + 23,4 × 3	+ 159,1 ou + 53,0 × 3
— de zinc	Zn + I	159,3	+ 30,0	+ 35,7	+ 24,6	+ 20,3
— de cadmium	Cd + I	183	+ 27,9	+ 27,4	+ 22,5	+ 22,0
— de plomb	Pb + I	230,5	+ 26,4	»	+ 21,0	»
— de thallium	Th + I	331	+ 35,6	»	+ 30,2	»
— cuivreux	Cu^2 + I	190,4	+ 21,9	»	+ 16,5	»
— mercureux	Hg^2 + I	327	+ 29,2	»	+ 23,8	»
— mercurique	Hg + I	227	+ 22,4	»	+ 17,1	»
— d'argent	Ag + I	236	+ 15,9 puis + 19,7	»	+ 10,5 puis + 14,3	»
— d'or (proto)	Au^2 + I	324	— 0,1	»	+ 5,5	»
— palladeux (précipité)	Pd + I	180	+ 14,5	»	+ 9,1	»

Action de la chaleur et de la lumière. — La chaleur décompose les iodures des métaux de la dernière section. La lumière décompose l'iodure d'argent à la façon du chlorure. Cette propriété a reçu une application importante dans l'art de la photographie.

Action de l'oxygène. — En se reportant au tableau de la page 119, on peut prévoir les déplacements réciproques entre l'oxygène et l'iode. Nous avons déjà vu que la décomposition des oxydes de potassium et de sodium, signalée par Gay-Lussac, est conforme aux prévisions thermiques déduites de ce tableau. La réaction inverse a été observée par M. Berthelot (1).

L'iodure de potassium, chauffé vers 400 ou 450 degrés dans une atmosphère d'oxygène, se transforme en iodate basique et en iodure de potassium ioduré; mais ici intervient l'énergie auxiliaire due à la formation de l'iodate de potasse, réaction qui dégage $+44^{Cal},1$. C'est à cette action secondaire qu'il faut attribuer la présence constante de l'iodate de potasse dans l'iodure de potassium.

Les iodures de calcium, d'aluminium, de baryum, de strontium, de lithium, sont facilement décomposés par l'oxygène. A une température plus basse, Gay-Lussac a constaté que la chaux, la baryte et la strontiane peuvent absorber l'iode sans dégager d'oxygène. Cette absorption est due sans doute à la formation d'un iodate ; elle n'a pas lieu à une température plus élevée ou en présence d'un excès d'oxygène.

Les iodures de magnésium, de cadmium et de zinc sont décomposés de la même façon par l'oxygène. Les iodures de manganèse, d'étain, d'antimoine, prennent feu quand on les chauffe dans l'oxygène ; il y a dégagement d'iode et formation d'oxydes supérieurs de ces métaux. La vapeur d'iodure d'aluminium détonne en présence de l'oxygène (Deville et Troost). Le dégagement de chaleur qui correspond à cette réaction est considérable ; la formation de Al^2O^3 dégage, en effet, $+195^{Cal},8$, tandis que celle de Al^2I^3 n'en dégage que $+86,3$.

L'iodure de plomb, l'iodure de bismuth et l'iodure cuivreux présentent des phénomènes d'équilibre.

On peut les décomposer par l'oxygène, mais Gay-Lussac a observé la réaction inverse. Dans ce cas, ainsi que le fait observer M. Berthelot, le signe thermique du phénomène demeure indécis.

La chaleur de formation des iodures de mercure et d'argent étant beaucoup plus considérable que celle des oxydes correspondants, les iodures de ces métaux sont indécomposables par l'oxygène.

Action de l'hydrogène. — La chaleur de formation de l'acide iodhydrique gazeux est égale à — $0^{Cal},8$, tandis que celle des iodures métalliques varie de $+28$ à $+85$ calories ; il résulte de cet écart thermique considérable entre l'hydracide et ses composés métalliques, que les métaux sont très facilement attaqués par l'acide iodhydrique, tandis que les iodures ne peuvent subir la transformation inverse quand on les chauffe en présence de l'hydrogène. Aussi M. Berthelot a-t-il pu constater que l'iodure d'argent résiste à l'action de l'hydrogène.

(1) *Ann. de chim. et de phys.*, 5e sér., t. XII, p. 313.

Toutefois, les iodures de la dernière section, dissociables par la chaleur, se réduisent dans ces conditions à l'état métallique; mais la réduction n'est qu'apparente; l'action de l'hydrogène consiste à déplacer l'iode, au fur et à mesure de sa mise en liberté, et à empêcher la formation d'un équilibre entre l'iodure, le métal et l'iode.

Action du chlore, du brome et de l'iode. — D'après les nombres du tableau de la page 119, le chlore et le brome gazeux doivent déplacer l'iode de tous les iodures métalliques. C'est ce qui a lieu effectivement.

L'iode peut se combiner aux iodures alcalins. Une dissolution d'iodure de potassium peut dissoudre de grandes quantités d'iode; par évaporation dans le vide, cette liqueur donne à la longue de gros cristaux noirs semblables à l'iode, ayant pour composition KI^3 (St. Johnson).

M. Berthelot a trouvé que la formation de ce triiodure, rapportée à l'état solide des composants et du composé, répond à un phénomène thermique sensiblement nul; mais, si on la rapporte à l'iode gazeux, cette réaction dégage, vers zéro, $+10^{Cal},8$ (1).

Action de l'eau. — Les chaleurs de formation de l'eau et de l'acide iodhydrique à l'état gazeux, étant respectivement $+29^{Cal},5$ et $-0^{Cal},8$, les iodures seront décomposés par la vapeur d'eau toutes les fois que la chaleur de formation de l'oxyde dépassera celle de l'iodure d'une quantité supérieure à $+30^{Cal},3$ par équivalent d'iodure. Ainsi, l'iodure d'aluminium est décomposé par l'eau, parce que sa chaleur de formation n'est que de $+86^{Cal},3$, tandis que celle de l'oxyde s'élève à $195^{Cal},8$. Dans le cas contraire, la réaction inverse est seule possible.

Avec l'eau liquide et les iodures dissous, la différence entre les deux chaleurs de formation est moindre; on a en effet:

$H + O =$ eau liquide, $+ 34^{Cal},5$ $H + I$ *gaz* $+$ eau $=$ HI *dissous* : $18^{Cal},6$.

Il faut donc, pour que l'iodure soit décomposé, que l'excès thermique de l'oxyde sur l'iodure correspondant soit supérieur à 15,9. Or, pour la plupart des métaux, non seulement la différence est moindre que ce nombre, mais son signe est renversé; on observe, par suite, la réaction inverse, c'est-à-dire la transformation des oxydes en iodures par l'acide iodhydrique étendu.

Action des acides. — Les acides bromhydrique et chlorhydrique gazeux sont sans action sur les iodures. C'est, au contraire, l'acide iodhydrique qui jouit de la propriété de déplacer ces hydracides de leurs combinaisons (voy. p. 163 et 172).

En évaporant une dissolution d'un iodure en présence d'acide chlorhydrique ou d'acide bromhydrique dissous, M. Berthelot a constaté un phénomène de partage:

KI + 1,04 HCl a fourni 0,87 KI + 0,13 KCl
KI + 1,03 HBr — 0,62 KI + 0,38 KBr

(1) *Ann. de chim. et de phys.*, 5e sér., t. XXI, p. 376.

La proportion de sel décomposé est ici beaucoup moins considérable que dans l'action inverse de l'acide iodhydrique sur les chlorures et les bromures (voy. p. 163 et 173).

M. Berthelot a obtenu un iodhydrate d'iodure de plomb 2 PbI,HI + 10 HO et un iodhydrate d'iodure d'argent 3 AgI,HI + 14 HO, en dissolvant les iodures neutres de ces métaux dans un excès d'acide iodhydrique concentré. Ces iodhydrates sont dissociables par l'eau.

Comme les chlorhydrates de chlorures correspondants, ils sont formés avec un dégagement de chaleur considérable ; ainsi M. Berthelot a trouvé que :

		Cal.
2 PbI + HI *gaz.* + 10 HO *liquide*,	dégage	+ 23,3,
3 AgI + HI *gaz.* + 14 HO *liquide*,	—	+ 21,6.

L'iodure de mercure se dissout dans l'acide iodhydrique étendu, et cette dissolution dégage $+2^{Cal},8$; la dilution de l'acide ne paraît pas exercer d'influence sur la quantité de chaleur dégagée. M. Berthelot en conclut à l'existence d'un acide mercuriodhydrique analogue à l'acide ferrocyanhydrique.

C'est un acide puissant, comparable à l'acide iodhydrique lui-même, ainsi qu'il résulte des mesures thermiques. La dissolution de l'iodure de mercure dans l'iodure de potassium dégage en effet $+2^{Cal},8$, exactement comme dans le cas de l'acide iodhydrique.

La neutralisation de la potasse par cet hydracide ou par l'acide mercuriodhydrique dégage la même quantité de chaleur : $+13^{Cal},6$ (1).

Iodures doubles. — La chaleur de formation des iodures doubles de mercure a été étudiée par M. Berthelot. Nous avons consigné les résultats de ce travail dans le tableau de la page 167.

Ce savant a déterminé, en outre, la chaleur de formation des iodures doubles d'argent ; pour y parvenir, il a observé la chaleur de dissolution de ces composés dans une solution de cyanure de potassium, après avoir au préalable mesuré la chaleur de dissolution de l'iodure de potassium dans l'eau et celle de l'iodure d'argent dans le cyanure de potassium. Il a trouvé :

		Cal.
3 KI *crist.* + HO *liq.* + AgI état final.........	—	1,9
— AgI état initial........	+	3,7
2 KI + HO *liq.* + AgI état final..............		0,0
— AgI état initial.............	+	5,6
2 KI + HO *liq.* + 2 AgI état final.............	—	0,7
— 2 AgI état initial...........	+	10,5

Ces sels doubles sont donc exothermiques si on les rapporte à l'état de l'iodure d'argent au moment de sa précipitation. On trouve des résultats analogues pour

(1) *Ann. de chim. et de phys.*, 5e sér., t. XXIX, p. 231.

les iodures doubles, préparés en fondant l'iodure d'argent et l'iodure de potassium en proportions équivalentes (1) :

		Cal.
AgI + KI + AgI fondu, puis solidifié,	depuis AgI, état final.....	— 1,8
— —	depuis AgI, état initial....	+ 3,8
AgI + 3KI = AgI,3KI,	depuis AgI, état final..................	— 0,9
—	depuis AgI, état initial...............	+ 4,7

§ 5. — FLUORURES.

Propriétés physiques. — Les fluorures sont tous solides, à l'exception du fluorhydrate de titane. Ils sont tous fusibles ; quelques-uns sont très volatils. Nous avons vu plus haut le remarquable parti que MM. Deville et Hautefeuille ont tiré de cette propriété pour la reproduction des oxydes cristallisés.

Les fluorures alcalins sont solubles dans l'eau, mais les fluorures terreux et alcalino-terreux y sont insolubles.

Par contre, le fluorure d'argent est très soluble dans l'eau et déliquescent. L'ordre de solubilité des fluorures, comparé à celui des sels haloïdes correspondants, est donc renversé.

La chaleur spécifique des fluorures est en désaccord avec la relation de Regnault.

Le nombre trouvé pour le fluorure de calcium conduirait à admettre 5,0 pour chaleur spécifique du fluor au lieu de 6,4, valeur exigée par la loi de Dulong et Petit.

Propriétés chimiques. — L'hydrogène et l'oxygène doivent donner avec ces composés les mêmes réactions qu'avec les chlorures ; mais ces expériences n'ont pu être poursuivies, par suite de l'action corrosive du fluor. Davy avait annoncé que le fluorure d'argent est attaqué par le chlore ; mais cette assertion paraît douteuse. Le bore et le silicium, chauffés avec les fluorures des métaux des dernières sections, les décomposent avec formation de fluorures de bore et de silicium.

L'eau décompose certains fluorures métalliques en les transformant en oxyfluorures. Une dissolution de fluorure d'ammonium, soumise à l'évaporation, perd continuellement de l'ammoniaque et se transforme en fluorhydrate de fluorure. Les autres fluorures acides s'obtiennent en évaporant la solution du fluorure neutre, en présence d'un excès d'acide fluorhydrique.

Chaleurs de formation et doubles décompositions. — Dans ces derniers temps, M. Guntz a publié une série d'études thermiques sur les fluorures. Il a d'abord déterminé la chaleur d'hydratation de l'acide fluorhydrique : elle est égale à $+11^{\text{Cal}},8$. Ce nombre est notablement inférieur à celui qui correspond à la dissolution des autres hydracides (+17,43 +19,57 +20,00).

(1) *Ann. de chim. et de phys.*, 5e sér., t. XXIX, p. 274.

Le tableau suivant résume les déterminations de M. Guntz relatives à la chaleur de formation des fluorures :

FORMATION DES FLUORURES MÉTALLIQUES.

Composés.	Composants.	Chaleur dégagée.
		Cal.
KFl	KHO^2 *sol.* + HFl *liquide*	+ 30,98
	KHO^2 *sol.* + HFl *gaz*	+ 38,22
KFl + 4HO	KHO^2 *sol.* + HFl *liquide*	+ 34,17
	KAO^2 *sol.* + HFl *gaz*	+ 41,41
KFl,HFl	KFl^2 *sol.* + HFl *gaz*	+ 21,04
	KFl^2 *sol.* + HFl *liquide*	+ 13,80
NaFl	$NaHO^2$ *sol.* + HFl *gaz*	+ 39,9
NaFl,HFl	NaFl *sol.* + HFl *gaz*	+ 17,1
AzH^4Fl	AzH^3 *gaz.* + HFl *gaz*	+ 37,1
	AzH^3 *gaz.* + HFl *liquide*	+ 30,1
BaFl	$BaHO^2$ *sol.* + HFl *gaz*	+ 35,7
SrFl	$SrHO^2$ *sol.* + HFl *gaz*	+ 35,9
CaFl	$CaHO^2$ *sol.* + HFl *gaz*	+ 33,3

Comparons la chaleur de formation des fluorures, à partir de l'acide fluorhydrique gazeux, à celle des chlorures correspondants :

	Cal.		Cal.
KFl	+ 38,2	NaFl	+ 39,9
KCl	+ 49,2	NaCl	+ 43,4
BaFl	+ 35,7	SrFl	+ 35,9
BaCl	+ 37,0	SrCl	+ 32,2

	Cal.
AzH^4Fl	+ 37,3
AzH^4Cl	+ 42,5
CaFl	+ 33,5
CaCl	+ 25,7

On reconnaît de suite, à l'inspection du tableau, que la différence entre les chlorures et les fluorures d'un même métal n'est pas constante. Tandis que la chaleur de formation des chlorures de potassium, de sodium et d'ammonium dépasse notablement celle des fluorures, l'écart est insignifiant pour le baryum, et il change de signe pour le calcium et le strontium ; la chaleur thermique des fluorures devient alors prépondérante. La comparaison des sulfates aux fluorures conduit aux mêmes résultats ; pour les alcalis, la chaleur de formation des sulfates dépasse celle des fluorures. L'écart diminue du baryum au strontium, et change de signe pour le calcium.

M. Guntz a trouvé que le mélange des dissolutions de fluorure de potassium et d'acide fluorhydrique donne lieu à une absorption de $-0^{Cal},33$ à $-0^{Cal},35$, quand on oppose les deux composés à équivalents égaux. En ajoutant à la

dissolution de fluorure de potassium des équivalents successifs d'acide fluorhydrique, on a :

KF (1 éq. = 2^{kg}) agissant sur	HF (1 éq. = 2^{kg})	absorbe vers 10°	......	— 0,33
KF	5/2 HFl	—	......	— 0,51
KF	5 HF	—	......	— 0,78

Cette augmentation dans la chaleur absorbée correspond à un accroissement de la quantité de fluorhydrate de fluorure de potassium. Le dernier nombre correspond sans doute à la transformation maximum du fluorure neutre en fluorhydrate de fluorure; mais, par suite de l'action décomposante de l'eau sur le fluorhydrate de fluorure de potassium, dissociation que M. Guntz a mise en évidence par des mesures thermiques, cette transformation n'est jamais intégrale.

Inversement, en ajoutant des équivalents successifs de fluorure neutre à une dissolution d'acide fluorhydrique, M. Guntz a constaté les absorptions de chaleur suivantes :

HF (1 éq = 2^{kg}) agissant sur	KF (1 éq. = 2^{kg})	absorbe, vers 10°	......	— 0,33
HF	5/2 KF	—	......	— 0,36
HF	5 KF	—	......	— 0,54

On voit, par suite, que la présence d'un excès de sel neutre tend à accroître la proportion de sel acide. Mais ici la proportion de fluorhydrate de fluorure ne varie que du simple au double, tandis qu'en présence de 5 équivalents d'acide fluorhydrique, ce rapport est plus considérable. M. Berthelot avait obtenu des résultats analogues pour le bisulfate de potasse (1).

Les déplacements réciproques de l'acide fluorhydrique et de l'acide chlorhydrique sont régis par la grandeur relative des chaleurs de formation. MM. Berthelot et Guntz, en examinant les quatre réactions possibles auxquelles peuvent donner lieu ces acides opposés deux à deux dans leurs sels de potassium, ont trouvé :

		Cal.
2 HF *gaz.* + 2 KCl *sol.*	= 2 KF *sol.* + 2 HCl *gaz*	— 22,0
—	= KF,HF *sol.* + KCl *sol.* + HCl *gaz.*	+ 10,0
2 HCl *gaz.* + 2 KF *sol.*	= 2 KCl *sol.* + 2 HF *gaz*	+ 22,0
—	= HF,KF *sol.* + KCl *sol.* + HCl *gaz.*	+ 32,0

On voit que, dans ces deux réactions, le maximum thermique correspond à la formation du fluorhydrate de fluorure. Cette conclusion a été vérifiée expérimentalement. Le fluorure de potassium, traité à froid par l'acide chlorhydrique gazeux et sec, se transforme en chlorure et en fluorhydrate de fluorure. Réciproquement, l'acide fluorhydrique gazeux change le chlorure de potassium en fluorhydrate de fluorure avec dégagement d'acide chlorhydrique. En faisant agir l'acide chlorhydrique à chaud sur le fluorure, le fluorhydrate d'abord

(1) *Mécanique chimique*, t. II, p. 319.

formé se dissocie en dégageant de l'acide fluorhydrique ; une nouvelle portion de fluorure se transforme de nouveau en chlorure et fluorhydrate, et celui-ci se dissocie à son tour en se transformant en fluorure qui subit une nouvelle action, jusqu'à ce que tout le fluorure primitif soit transformé en chlorure.

A l'état dissous, les choses se passent de la même façon. On peut alors calculer la réaction ainsi qu'il suit :

		Cal.
2HF *dissous* + 2KCl *sol.*	= 2HCl *dissous* + 2KF *sol.*...........	— 10,4
—	= HCl *dissous* + 2KCl *sol.* + KF,HF *sol.*	+ 4,9
2HCl *dissous* + 2KF *sol.*	= 2HF *dissous* + 2KCl *sol.*...........	+ 10,4
—	= HCl *dissous* + KCl *sol.* + KH,HF *sol.*	+ 14,8

Dans ce cas encore, c'est la formation du fluorhydrate qui correspond au maximum thermique.

Examinons maintenant les équilibres entre les deux hydracides. MM. Berthelot et Guntz ont démontré que ces équilibres sont réglés par les degrés divers de dissociation du fluorhydrate. En faisant varier un à un chacun des composants qui interviennent dans la réaction, ils ont observé les phénomènes thermiques suivants :

1° *Excès de fluorure alcalin.*

		Cal.
HCl (1 éq. 2 lit.)	+ KF (1 éq. = 2 lit.) vers 8°.....	— 2,18
—	+ 2KF........................	— 2,65
—	+ 4KF........................	— 2,60

2° *Excès de chlorure alcalin.*

HF + KCl....................................	+ 0,17
HF + 2KCl....................................	+ 0,25
HF + 4KCl....................................	+ 0,34

3° *Excès d'acide fluorhydrique.*

KCl + HF....................................	+ 0,17
KCl + 2HF....................................	+ 0,21

4° *Excès d'acide chlorhydrique.*

KF + HCl....................................	— 2,18
KF + 2HCl....................................	— 2,32
KF + 4HCl....................................	— 2,30

On peut comparer maintenant les prévisions théoriques à ces résultats de l'expérience :

1° Soit d'abord l'action de l'acide chlorhydrique sur le fluorure alcalin en excès. La transformation totale de ce dernier en chlorure absorberait — $2^{Cal},35$, nombre qui représente la différence des chaleurs de neutralisation des acides chlorhydrique et fluorhydrique par la potasse. La transformation de l'acide fluorhydrique absorbe — 0,36. La somme de ces deux nombres — 2,71 est très voisine du nombre expérimental — 2,60.

2° La transformation totale de l'acide fluorhydrique en fluorhydrate, en présence d'un excès de chlorure alcalin, dégagerait $+ 2{,}35 - 0{,}78 = 1^{Cal}{,}57$. En réalité, on n'observe que $+ 0^{Cal}{,}34$, nombre qui correspond à la transformation de $1/5^e$ d'équivalent de chlorure en fluorhydrate ; ce phénomène tient à la dissociation du fluorhydrate par l'eau, et à l'action décomposante de l'acide chlorhydrique sur le fluorure qui en résulte.

3° Les nombres observés en présence d'un excès d'acide fluorhydrique, indiquent la décomposition de 1/10 à 1/8 d'équivalent de chlorure.

4° Au contraire, l'acide chlorhydrique en excès déplace à peu près complètement l'acide fluorhydrique, ce qui résulte de la stabilité du chlorure et de la dissociation du fluorhydrate.

MM. Berthelot et Guntz, en appliquant les principes de la thermochimie à la discussion des résultats intermédiaires, ont montré que dans tous les cas la théorie se trouve vérifiée ; l'équilibre entre les deux acides est réglé par la formation du fluorhydrate de fluorure de potassium et le degré de sa dissociation en présence de l'eau, tel qu'il a été mesuré directement par M. Guntz.

Fluosels. — Quand on dissout certains oxysels dans l'acide fluorhydrique, on obtient des composés dans lesquels l'oxygène est remplacé en totalité ou en partie par du fluor.

Les fluosels obtenus avec les borates, les silicates, les stannates, les titanates, les tantalates et les zirconates, ne renferment pas d'oxygène. Avec les arséniates, les antimoniates, et les niobiates, on obtient des fluosels ou des fluoxysels, selon la proportion d'acide fluorhydrique employée. Les tungstates, les molybdates, les uranates ne donnent que des fluoxysels.

Les formules suivantes représentent la composition des principaux sels de cette classe :

Fluoborates	$RFl,BoFl^3$
Fluosilicates	$RFl,SiFl^2$
Fluostannates	$RFl,SnFl^2$
Fluotitanates	$RFl,TiFl^2$
Fluotantalates	$2RFl,TaFl^5$
Fluozirconates	$RFl,ZrFl^2$
Fluarséniates	$RAsFl^6$
Fluoxyarséniates	$RAsFl^4O^2$
Fluantimoniates	$RSbFl^6$
Fluoxyantimoniates	$RSbFl^4O$
Fluoniobiates	$2RFl,Nb^2Fl^5$
Fluoxyniobiates	$2RFl,Nb^2O^2Fl^3 + nHO$
Fluoxymolybdates rentrés	RFl,MoO^2Fl
Fluoxymolybdates acides	$RFl,2MoO^2Fl$
Fluoxytungstates	RFl,WO^2Fl
Fluoxyuranates	$RFl,2UOFl$ et $3RFl,2UOFl$

Chauffés avec l'acide sulfurique, ils dégagent de l'acide fluorhydrique. La chaleur les décompose souvent en fluobase et en fluacide ; c'est ce qui a lieu pour les fluosilicates, qui se dédoublent en fluorure métallique et fluorure de

silicium volatil; les fluoborates se comportent d'une façon analogue. Les fluoxysels, calcinés au rouge en présence de l'air, perdent généralement la totalité de leur fluor et se transforment en oxysels; exemples : les fluoxymolybdates, les fluoxytungstates.

On n'insistera pas davantage sur ces composés malgré l'intérêt considérable que présente leur histoire, depuis les travaux classiques de Marignac. L'étude de leurs propriétés nous entraînerait à des développements qui sortiraient du cadre de cet ouvrage. On les trouvera décrits dans les monographies consacrées à l'histoire des métaux dont ils dérivent.

§ 6. — CYANURES.

Propriétés physiques. — Les cyanures métalliques sont généralement cristallisables. Quelques-uns sont incolores; les autres présentent les couleurs les plus variées.

Les cyanures alcalins et terreux sont solubles dans l'eau; la dissolution des cyanures alcalins est toujours fortement alcaline, même en présence d'un grand excès d'acide cyanhydrique. Les cyanures des cinq dernières sections sont insolubles dans l'eau, à l'exception du cyanure de mercure et du cyanure d'or. L'alcool dissout les cyanures alcalins, le cyanure de mercure, et quelques cyanures doubles; tous les cyanures sont insolubles dans l'éther. Les cyanures métalliques insolubles dans l'eau sont solubles dans les cyanures alcalins, avec lesquels ils forment des cyanures doubles qu'on étudiera plus loin.

Chaleurs de formation.— Elles ont été déterminées par M. Berthelot et par M. Joannis. Les résultats trouvés par ces savants se trouvent consignés dans le tableau suivant :

CHALEUR DE FORMATION DES CYANURES, D'APRÈS MM. BERTHELOT ET JOANNIS.

NOMS	COMPOSANTS	COMPOSÉS	ÉQUIVALENTS DU COMPOSÉ	SOLIDE	DISSOUS
Cyanure d'ammonium	C^2 (diamant) + Az^2 + H^4	C^2AzH,AzH^3	44	+ 3,2	— 1,2
	Cy + Az + H^4	CyAm	44	+ 40,5	+ 36,1
— de potassium	C^2 (diamant) + Az^2 + H^4	C^2AzK	65,1	+ 30,3	+ 27,4
	Cy + K	CyK	65,1	+ 67,6	+ 64,7
— de sodium	Cy + Na	CyNa	49	+ 60,4	+ 59,9
— de calcium	Cy + Ca	CyCa	46	»	+ 57,7
— de strontium	Cy + Sr	CySr	69,8	»	+ 58,7
— de baryum	Cy + Ba	CyBa	94,5	x — 4,3	x — 3,4
— de zinc	Cy + Zn	CyZn	58,5	+ 29,3	»
— de cadmium	Cy + Cd	CyCd	82	+ 20,0	»
— de palladium	Cy + Pd	CyPd	79	+ 11,8	»
— de mercure	C^2 (diamant) + Az + Hg	C^2AzHg	126	— 25,4	— 26,9
	Cy + Hg	CyHg	126	+ 11,9 + 19,4 Hg *gaz.*	+ 10,4 + 17,9
— d'argent	C^2 (diamant) + Az + Ag	C^2AzAg	134	— 33,7	»
	Cy + Ag	CyAg	134	+ 3,6	»
Acide ferrocyanhydrique	3 HCy *dissous* + FeO *pp.* Fe + H^2 + 3 Cy	Cy^3FeH^2	108	+ 53,4	+ 53,6
Ferrocyanure de potasse	3 HCy *dissous* + 2 KO *dissous* + FeO *pp.* Fe + K^2 + Cy^3	Cy^3FeK^2	184,2	» + 182,6	+ 39,3 + 185,3 (KCy dissous)
Bleu de Prusse précipité	9 CyH *dissous* + 3 FeO *pp.* + 2 Fe^2O^3 *pp.* Fe^7 + Cy^9	Cy^9Fe^7	430	+ 24,9 + 278,0	» »
Acide ferrocyanhydrique	Cy^6 + Fe^2 + H^3	$Cy^6Fe^2H^3$	215	»	+ 77,4
Ferrocyanure de potassium	Cy^6 + Fe^2 + K^3	$Cy^6Fe^2K^3$	329,3	+ 278,7	+ 264,3
Cyanure de mercure et de potassium	HgCy + KCy	HgCy,KCy	191,1	+ 8,8	+ 6,2 (composé dissous)
— d'argent et de potassium	AgCy + KCy	AgCy,KCy	199,1	+ 11,2	»
Iodocyanure	2 HgCy + KI	2 HgCy,KI	418,1	+ 6,5	+ 2,7 (composé dissous)
Bromocyanure	2 HgCy + KBr	2 HgCy,KBr	371,1	+ 3,9	+ 0,5 (id.)
Chlorocyanure	2 HgCy + KCl	2 HgCy,KCl	326,6	+ 1,6	+ 0,15 (id.)

Action de la chaleur. — Les cyanures alcalins et alcalino-terreux sont indécomposables par la chaleur. Les autres cyanures se décomposent sous l'action de la chaleur ; les uns laissent un métal ou un carbure métallique, quelquefois mêlé à du paracyanogène ; les autres, tels que les cyanures d'argent et de mercure, dégagent du cyanogène.

Action de l'oxygène. — Les cyanures alcalins et alcalino-terreux, chauffés au contact de l'air ou d'une substance capable de leur céder de l'oxygène, se transforment en cyanates. Cette réaction est exothermique ; on a, en effet, d'après M. Berthelot :

$$CyK + O^2 = \begin{cases} CyKO^2 \text{ solide, dégage} \ldots\ldots & + 72{,}0 \\ CyKO^2 \text{ dissous, dégage} \ldots\ldots & + 69{,}7 \end{cases}$$

La facilité avec laquelle les cyanures s'emparent de l'oxygène, explique l'emploi fréquent du cyanure de potassium comme agent réducteur.

Action du soufre. — Les cyanures alcalins se combinent au soufre pour donner des sulfocyanates :

$$CyK + S^2 = CyKS^2.$$

Cette réaction se produit également bien par la voie sèche ou par la voie humide. Ainsi on peut préparer le sulfocyanate de potasse, soit en faisant bouillir une solution de cyanure avec du soufre, soit en calcinant, avec du soufre, du cyanure ou du ferrocyanure de potassium. On obtient le même résultat en chauffant certains cyanures avec des solutions de polysulfures alcalins ; on peut préparer de cette façon les sulfocyanates alcalins en partant du cyanure de mercure :

$$KS^3 + CyHg = HgS + CyS^2K.$$

Action du chlore. — L'action du chlore sur les cyanures anhydres est assez complexe. Généralement le métal est ramené à l'état de chlorure ; quant au cyanogène, il se transforme tantôt en paracyanogène, tantôt en chlorure de cyanogène gazeux ou solide, selon les conditions de l'expérience.

Les cyanures dissous fournissent, par l'action du chlore, des chlorures métalliques et du chlorure de cyanogène. Ainsi que l'a fait observer M. Berthelot, c'est la chaleur de formation de chlorure de cyanogène qui détermine le sens de la réaction, laquelle, conformément à la théorie, est toujours exothermique. Dans le cas du cyanure de mercure dissous, on a :

$$CyHg \text{ dissous} + Cl^2 \text{ gaz.} = HgCl \text{ dissous} + CyCl \text{ dissous, dégage} \ldots \quad + 27^{Cal},5.$$

Action de l'iode. — L'iode agit sur les cyanures à la façon du chlore, en s'emparant du métal et donnant naissance à de l'iodure de cyanogène.

La comparaison des chaleurs de formation des iodures et des cyanures métalliques semblerait indiquer une substitution inverse ; mais il faut tenir compte de la chaleur de formation de l'iodure de cyanogène (+15,2 à l'état

solide, +12,4 à l'état dissous), qui change le signe thermique de la réaction (Berthelot). Voici les nombres fournis par l'expérience dans la réaction de l'iode sur les cyanures de mercure et de potassium :

CyHg *solide* + I^2 = CyI + HgI dégage................. + 4,1 environ
CyK *dissous* + I^2 = CyI *dissous* + KI *dissous*, dégage... + 6,4

Action de l'eau. — Au point de vue de leur décomposition en présence de l'eau, les cyanures peuvent se diviser en deux classes : 1° les cyanures des métaux lourds dégagent de l'oxyde de carbone, de l'acide carbonique, de l'acide cyanhydrique et de l'ammoniaque et laissent un résidu de métal ou d'oxyde ; 2° les cyanures alcalins, chauffés à 100 degrés en présence de l'eau, se transforment en formiates alcalins avec dégagement d'ammoniaque :

$$CyK + 2H^2O^2 = AzH^3 + C^2HO^4K.$$

Action des acides. — L'acide chlorhydrique déplace l'acide cyanhydrique dans les cyanures alcalins, mais il n'en est plus de même pour certains cyanures, tels que le cyanure de mercure ; dans ce cas, le signe de la réaction varie selon que l'on opère sur les corps anhydres ou dissous.

Tous ces phénomènes sont en harmonie avec la loi du travail maximum. Comparons d'abord, avec M. Berthelot, les chaleurs respectives de neutralisation de la potasse et de l'oxyde mercurique par les acides chlorhydrique et cyanhydrique. On a :

		Cal.
HCl *étendu*	+ KO *étendue*, dégage.........	+ 13,7
—	+ HgO *précipité*...............	+ 9,5
HCy *étendu*	+ KO *étendue*, dégage.........	+ 3,0
—	+ HgO *précipité*..............	+ 15,5

On voit de suite, à l'inspection de ces nombres, que l'oxyde de mercure doit déplacer la potasse du cyanure de potassium dissous et, réciproquement, que l'oxyde de mercure doit se dissoudre dans le cyanure de potassium avec un dégagement de +12 calories.

L'acide chlorhydrique déplace l'acide cyanhydrique du cyanure de potassium avec un dégagement de $+10^{Cal},7$. Mais c'est l'action inverse qui doit se produire avec les sels de mercure dissous.

Les mesures expérimentales s'accordent avec ces prévisions théoriques ; c'est donc l'acide cyanhydrique qui déplace l'acide chlorhydrique en présence de l'oxyde de mercure.

Avec les acides anhydres la réaction change de signe. On a, en effet, d'après les mesures de M. Berthelot :

	Cal.
HCl *gaz.* + HgO *sol.* = HgCl *sol.* + HO *gaz.*, dégage...	+ 23,5
HCy *gaz.* + HgO *sol.* = HgCy *sol.* + HO *gaz.*, dégage...	+ 18,6

Dans ce cas, le déplacement de l'acide cyanhydrique par l'acide chlorhydrique correspond à un dégagement de +5,2 calories. La réaction s'opère à froid ; on sait du reste que c'est ainsi qu'on obtient l'acide cyanhydrique anhydre.

Il s'ensuit que les dissolutions concentrées d'acide chlorhydrique, contenant une certaine dose d'hydracide anhydre, peuvent décomposer le cyanure de mercure, tant que son hydratation n'atteint pas $HCl + 7H^2O^2$, limite qui correspond à la formation d'un hydrate défini, ainsi que nous l'avons déjà montré à plusieurs reprises.

L'acide azotique concentré attaque tous les cyanures avec dégagement d'azote et d'acide carbonique.

L'acide sulfurique les décompose avec formation de sulfate d'ammoniaque acide, d'oxyde de carbone et d'un sulfate correspondant à la base du cyanure :

$$CyR + 2SO^4H + 2HO = SO^4R + SO^4AzH^4 + CO.$$

L'acide carbonique ne déplace l'acide cyanhydrique que dans les cyanures alcalins et alcalino-terreux, par suite de la prépondérance thermique des carbonates correspondants.

Cyanures doubles. — Les cyanures alcalins en dissolution peuvent dissoudre les cyanures insolubles, en donnant naissance à des cyanures doubles cristallisables et solubles dans l'eau. Ces cyanures peuvent se diviser en deux classes, suivant la facilité plus ou moins grande avec laquelle ils se décomposent.

Soit d'abord les cyanures de la première classe : on a constaté qu'ils se dédoublent facilement sous l'action des acides minéraux dilués ; le cyanure insoluble se précipite, tandis que le cyanure alcalin est décomposé avec dégagement d'acide cyanhydrique.

On doit à M. Berthelot une série de déterminations thermiques sur les cyanures doubles de mercure et d'argent ; on en trouvera quelques-unes au tableau de la page 187. Les données ainsi acquises lui ont servi à rendre compte des doubles décompositions dans les dissolutions. Il en a conclu qu'en présence des hydracides, c'est l'acide qui dégage le plus de chaleur qui s'unit de préférence à l'oxyde de mercure (voy. p. 189). Il y a partage toutes les fois que la chaleur de formation des composés secondaires surpasse la différence des chaleurs de neutralisation, soit par suite de la formation d'un sel acide tel que le bromhydrate de bromure qui prend naissance quand on fait réagir HBr dissous sur HgCy, soit par suite de la prépondérance thermique des sels doubles.

Quand les corps formés dans la réaction sont solubles, les produits mis en présence interviennent par leurs masses respectives ; dans le cas contraire, le phénomène est régi par le principe des surfaces de séparation.

Avec les *sels alcalins*, c'est encore le système qui dégage le plus de chaleur qui se forme de préférence. Il arrive souvent que chacun des deux acides s'unit à la base avec laquelle il dégage le plus de chaleur, ainsi qu'on l'observe quand on mêle des dissolutions de cyanure de potassium et de chlorure de mercure. Mais quelquefois la chaleur de formation des sels doubles est assez considérable pour amener un renversement de la réaction, ainsi qu'on le constate dans la dissolution de l'iodure de mercure à l'aide du cyanure de potassium ; la chaleur dégagée dans l'action de 2KCy ou 4KCy sur HgI est telle, qu'elle correspond à un double échange, suivi de la formation du sel double HgCy,KCy. Toutes les fois que la

chaleur de formation est suffisante pour compenser l'inégalité thermique résultant de l'échange direct des acides et des bases, il y a partage limité par le degré de dissociation des sels doubles (1).

La seconde classe de cyanures doubles comprend des composés beaucoup plus stables, ainsi qu'on peut le voir d'après les données thermiques du tableau de la page 187. Les mieux étudiés de ces cyanures doubles sont les ferrocyanures. On peut obtenir directement le ferrocyanure de potassium en faisant agir le cyanure de potassium dissous sur le protoxyde de fer, qui entre en dissolution en déplaçant un tiers de la potasse du cyanure.

Cette réaction donne lieu, d'après M. Berthelot, à un dégagement de chaleur considérable :

3 CyK *étendu* + FeO *précipite* = Cy^3FeK^2 *dissous* + KO *dissoute*.. + $30^{Cal},6$.

En réalité, l'action s'accomplit en deux phases successives : l'oxyde ferreux déplace d'abord 3 équivalents de potasse pour donner de l'acide ferrocyanhydrique :

3 CyK *dissous* = 3 CyH *dissous* + 3 KO *dissoute*, absorbe......	− 9,0	+ 3,3
3 CyH *dissous* + FeO *précipité* = C^3FeH^2 *étendu*, dégage......	+ 12,3	

L'acide ferrocyanhydrique, en se combinant avec la potasse, dégage ensuite $+13,5 \times 2$ (2).

Les cyanures doubles de ce groupe ne se dédoublent pas par l'action des acides dilués, ou, du moins, ils ne se transforment que d'une façon incomplète ; il n'y a qu'une partie de l'acide cyanhydrique qui se dégage. C'est ainsi qu'en traitant le ferrocyanure de potassium par l'acide sulfurique étendu, pour préparer l'acide cyanhydrique, on obtient un résidu de ferrocyanure ferroso-potassique. Avec l'acide sulfurique concentré, ce ferrocyanure dégage de l'oxyde de carbone, en même temps qu'il donne des sulfates de fer, d'ammonium et de potasse.

Soumis à l'électrolyse, les ferrocyanures alcalins se décomposent en métal et acide ferrocyanhydrique qui se combine au métal de l'électrode pour donner un ferrocyanure coloré. La chaleur leur fait subir une décomposition profonde, ils se dédoublent en cyanure de fer et cyanure alcalin ; celui-ci résiste à la chaleur blanche, tandis que le premier se détruit en dégageant de l'azote et laissant un résidu de carbure de fer. Les ferrocyanures se transforment en ferricyanures sous l'influence des oxydants.

On trouvera les propriétés de ces sels doubles décrites avec beaucoup de soin dans le travail de M. Joannis (t. II de l'*Encyclopédie*). Nous n'y insisterons donc pas, non plus que sur les cobalticyanures et le platinocyanures. Dans cette étude de généralités, il nous suffit d'avoir insisté sur le caractère spécial de cette classe de cyanures dont les ferrocyanures sont en quelque sorte le type.

(1) *Ann. de chim. et de phys.*, 5e sér., t. XXIX, p. 249 et 277.
(2) *Mécanique chimique*, t. II, p. 698.

BIBLIOGRAPHIE

BAUBIGNY. — Action de l'hydrogène sulfuré sur les solutions salines du nickel et des métaux du même groupe. *Comptes rendus*, XCIV, 961, 1183, 1251, 1473, 1595, 1715; XCV, 34.
— Sur le sulfhydrate de sulfure de nickel. *Comptes rendus*, XCIV, 1417.
BAUDRIMONT. — Expériences sur la ténacité des métaux malléables faites aux températures, 0,100, 200 degrés. *Ann. de chim. et de phys.* [3], XXX, 304.
BERTHELOT. — Essai de mécanique chimique.
— Sur les affinités relatives et les déplacements réciproques de l'oxygène et des éléments halogènes. *Ann. de chim. et de phys.* [5], XV, 185.
— Sur la décomposition des hydrates par les métaux. *Ann. de chim. et de phys.* [5], XVI, 45.
— Sur les déplacements réciproques entre l'oxygène, le soufre, et les éléments halogènes combinés à l'hydrogène. *Ann. de chim. et de phys.* [5], XVI, 442.
— Sur la combinaison directe du cyanogène avec l'hydrogène et les métaux. *Ann. de chim. et de phys.* [5], XVIII, 378.
— Amalgames alcalins et état naissant. *Ann. de chim. et de phys.* [5], XVIII, 433.
— Constitution chimique des amalgames alcalins. *Ann. de chim. et de phys.* [5], XVIII, 442.
— Sur la chaleur de formation des composés cuivreux. *Ann. de chim. et de phys.* [5], XX, 504.
— Sur les hydrates de bioxyde de baryum. *Ann. de chim. et de phys.* [5], XXI, 157.
— Sur les déplacements réciproques entre les éléments halogènes. *Ann. de phys. et chim.* [5], XXI, 380.
— Sur la préparation du chlore. *Ann. de chim. et de phys.* [5], XXII, 464.
— Sur les chlorhydrates de chlorures. *Ann. de chim. et de phys.* [5], XXIII, 85.
— Sur l'oxydation spontanée du mercure et des métaux. *Ann. de chim. et de phys.* [5], XXIII, 110.
— Sur l'oxyde de fer magnétique. *Ann. de chim. et de phys.* [5], XXIII, 118.
— Sur la chaleur de formation de l'acide cyanhydrique et des cyanures. *Ann. de chim. et de phys.* [5], XXIII, 252.
— Recherches sur les sels basiques et sur l'atacannite. *Ann. de chim. et de phys.* [5], XXIII, 566.
— Recherches sur les sels doubles. *Ann. de chim. et de phys.* [5], XXIX, 198.
— Sur les sels doubles formés par les sels haloïdes de mercure. *Ann. de chim. et de phys.* [5], XXIX, 201.
— Sur les sels acides formés par les sels haloïdes de mercure. *Ann. de chim. et de phys.* [5], XXIX, 231.
— Chaleur de neutralisation des hydracides par les oxydes de mercure et de potassium. *Ann. de chim. et de phys.* [5], XXIX, 234.
— Sur les états isomériques des sels haloïdes. *Ann. de chim. et de phys.* [5], XXIX, 239.
— Doubles décompositions des sels haloïdes de mercure. *Ann. de chim. et de phys.* [5], XXIX, 249.
— Sels haloïdes doubles d'argent et de potassium. *Ann. de chim. et de phys.* [5], XXIX, 271.
— Double décomposition des sels haloïdes d'argent. *Ann. de chim. et de phys.* [5], XXIX, 277.
— Sur les iodures doubles de plomb et d'argent. *Ann. de chim. et de phys.* [5], XXIX, 289.
— Sur les déplacements réciproques des corps halogènes. *Ann. de chim. et de phys.* [5], XXIX, 343.
— Sur la formation naturelle du bioxyde de manganèse et sur quelques réactions des peroxydes. *Ann. de chim. et de phys.* [5], XXX, 543.
BERTHELOT et GUNTZ. — Sur les déplacements réciproques entre l'acide fluorhydrique et les autres acides. *Ann. de chim. et de phys.* [6], 1, 355.
— Sur les équilibres entre l'acide chlorhydrique et l'acide fluorhydrique. *Ann. de chim. et de phys.* [6], 1, 362.
BERTHELOT et ISLOWAY. — Recherches sur les sels doubles et sur leur rôle dans les réactions salines. *Ann. de chim. et de phys.* [5], XXIX, 231.
BERTHIER. — De l'action des alcalis et des terres alcalines sur quelques sulfures. *Ann. de chim. et de phys.* [2], XXXIII, 154.
CAILLETET. — De l'influence de l'hydrogène naissant sur l'amalgamation. *Comptes rendus*, XLIV, 1250.

CAILLETET. — Procédés de dorure et d'argenture au moyen de l'amalgame de sodium. *Comptes rendus*, LXIV, 857.
— Perméabilité du fer pour l'hydrogène à la température ordinaire. *Comptes rendus*, LVIII, 327 et 1057, et LX, 344.
— Sur le fer hydrogéné. *Comptes rendus*, LXXX, 319.
— Recherches sur les gaz contenus dans l'acier et dans la fonte à l'état de fusion. *Comptes rendus*, LXXXVI, 97.
CARNELLEY. — Relation entre la loi de Mendéléeff et les propriétés magnétiques des éléments. *Deutsch. chem. Gesell.*, XII, 1958, et *Bull. Soc. chim.*, XXXIII, 353.
CARON. — Absorption de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone par le cuivre en fusion. *Comptes rendus*, LXI, 850.
PH. DE CLERMONT et FROMMEL. — Dissociation des sulfures métalliques. *Comptes rendus*, LXXXVII, 330.
CROOKEWITT. — Specimen chem. de conjunctionibus chem. metallorum (1848).
DAMOUR. — Amalgames de nickel et de cobalt. *Ann. des mines* [3], XV, 49.
H. DEBRAY. — Sur le dimorphisme des acides antimonieux et arsénieux. *Comptes rendus*, LVII, 1209.
— Action des acides sur les alliages de rhodium et de zinc. *Comptes rendus*, XC, 1158.
— Dissociation de l'oxyde de mercure rouge. *Comptes rendus*, LXXVII, 123.
H. DEBRAY et JOANNIS. — Sur la décomposition de l'oxyde de cuivre par la chaleur. *Comptes rendus*, XCIX, 583 et 688.
DITTE. — Action de l'acide chlorhydrique sur les chlorures métalliques. *Ann. de chim. et de phys.* [5], XXII, 551.
— Action du chlore et de l'acide chlorhydrique sur le chlorure de plomb. *Ann. de chim. et de phys.* [5], XXII, 566.
— Recherches relatives à l'action qu'exercent les alcalis sur l'oxyde de plomb et ses sels. *Ann. de chim. et de phys.* [5], XXVIII, 122.
J.-B. DUMAS. — Sur la présence de l'oxygène dans l'argent métallique. *Comptes rendus*, LXXXVI, 65.
— Sur les gaz retenus par occlusion dans le magnésium et l'aluminium. *Comptes rendus*, XC, 1027.
DUROCHER. — Production artificielle, par voie sèche, des minéraux. *Comptes rendus*, XXXII, 823.
EBELMEN. — Mémoire sur une nouvelle méthode pour obtenir des combinaisons cristallisées par la voie sèche, et sur ses applications à la reproduction des espèces minérales. *Ann. de chim. et de phys.* [3], XXII, 211.
FIZEAU. — Sur la dilatation des solides par la chaleur. *Comptes rendus*, LXVIII, 1125, et *Ann. de chim. et de phys.* [4], VIII, 335.
FREMY. — Recherches sur les acides métalliques. *Ann. de chimie et de phys.* [3], XII, 361 et 457.
— Recherches sur les hydrates. *Ann. de chim. et de phys.* [3], XXIII, 385.
— Recherches sur les sulfures décomposables par l'eau. *Ann. de chim. et de phys.* [3], XXXVIII, 312.
— Sur les sels formés par le peroxyde de manganèse. *Comptes rendus*, LXXXII, 1231.
FRITSCHE. — Sur un état particulier de l'étain. Mémoires de l'Académie de Saint-Pétersbourg, XV, n° 5.
— Occlusion de l'hydrogène par les métaux. *Ann. de chim. et de phys.* [4], XIV, 315.
GRAHAM. — Sur l'hydrogène dans ses rapports avec le palladium. *Ann. de chim. et de phys.* [4], XVI, 188.
— Occlusion du gaz hydrogène par le fer météorique. *Comptes rendus*, LXIV, 1067.
— Occlusion de l'hydrogène par le palladium et le platine. *Comptes rendus*, LXVI, 1014.
GUNTZ. — Étude thermique sur la dissolution de l'acide fluorhydrique dans l'eau. *Comptes rendus*, XCVI, 1659.
— Chaleur de formation du fluorure de potassium. *Comptes rendus*, XCVII, 256.
— Chaleur de neutralisation de l'acide fluorhydrique par les bases alcalines et alcalino-terreuses. *Comptes rendus*, XCVII, 1483.
— Sur les fluorures de sodium. *Comptes rendus*, XCVII, 1558.
— Sur le fluorure d'antimoine. *Comptes rendus*, XCVIII, 301.
— Sur le fluorhydrate de fluorure de potassium. *Comptes rendus*, XCVIII.
ISAMBERT. — Sur les combinaisons du gaz ammoniac avec le chlorure et l'iodure de palladium. *Comptes rendus*, XCI, 768.
JOANNIS. — Recherches thermiques sur les combinaisons du cyanogène avec les métaux. *Ann. de chim. et de phys.* [5], XXVI, 482.

Joule. — Préparation des amalgames par l'électrolyse. *Journal of the chemical Society* [2], 1, 378, et *Bull. Soc. chim.*, II, 191.

Kraut et Popp. — Amalgames de potassium et de sodium. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CLIX, 188, et *Bull. Soc. chim.*, XVI, 237.

Mallard et Lechatelier. — Sur le dimorphisme de l'iodure d'argent. *Comptes rendus*, XCVII, 102.

— Sur la variation, avec la pression, de la température à laquelle se produit l'iodure d'argent. *Comptes rendus*, XCIX, 157.

Meyer et Zublin. — Sur les chlorures métalliques volatils. *Deutsche Chem. Gesell.*, XIII, 811, et *Bull. Soc. chim.*, XXXIV, 639.

Moissan. — Oxydes métalliques. *Ann. de chim. et de phys.* [5], XXI, 199.

— Sur les amalgames de chrome de fer et de manganèse. *Comptes rendus* (1879), LXXXVIII, 180.

Nillson et Peterson. — Détermination de la densité de vapeur du chlorure de glucinium. *Comptes rendus*, 27 avril 1884.

Person. — Relation entre le coefficient d'élasticité des métaux et leur chaleur latente de fusion. *Ann. de chim. et de phys.* [3], XXIV, 265.

Phipson. — Chaleur d'amalgamation. *Bull. Soc. chim.*, V, 243.

Raoult. — Condensation de l'hydrogène naissant dans le nickel. *Comptes rendus*, LXIX, 826.

J. Regnauld. — Recherches sur les phénomènes consécutifs à l'amalgamation du zinc, du cadmium et du fer. *Comptes rendus*, LI, 778.

— Nouvelles recherches sur les amalgames métalliques et l'origine de leurs propriétés. *Comptes rendus*, LII, 533.

V. Regnault. — Sur la chaleur spécifique des corps simples et composés. *Ann. de chim. et de phys.* [2], LXXIII, 5.

De la Rive. — Adhérence de l'hydrogène aux métaux. *Ann. de chim. et de phys.* [4], XVI, 427.

— Sur la propagation de l'électricité à travers les vapeurs métalliques produites par l'arc voltaïque. *Comptes rendus*, LX, 1002.

H. Sainte-Claire Deville. — Sur la dissociation. *Comptes rendus*, XLV, 857.

— Sur un nouveau mode de reproduction du fer oligiste et de quelques oxydes métalliques de la nature. *Comptes rendus*, LII, 1264.

— Méthode générale pour faire cristalliser les oxydes. *Comptes rendus*, LIII, 161 et 199.

— De l'état naissant. *Comptes rendus*, LXX, 20 et 550.

— Action de l'eau sur le fer et réciproquement. *Comptes rendus*, LXX, 1105, 1201 ; LXXI, 30.

H. Sainte-Claire Deville et Debray. — Sur une propriété nouvelle du rhodium métallique. *Comptes rendus*, LXXVIII, 1782.

— Dissociation des oxydes de la famille du platine. *Comptes rendus*, LXXXVII, 441.

Sainte-Claire Deville et Troost. — Perméabilité du fer à haute température. *Comptes rendus*, LVII, 965.

— Reproduction de la blende hexagonale. *Ann. de chim. et de phys.* [4], V, 118.

Schutzenberger. — Sur une modification allotropique du cuivre. *Comptes rendus*, LXXXVI, 1265.

— Sur l'allotropie métallique. *Comptes rendus*, LXXXVI, 1397.

De Senarmont. — Expériences sur la formation de quelques espèces minérales. *Ann. de chim. et de phys.* [3], XXX, 129.

Tissier. — Sur l'amalgamation de l'aluminium. *Comptes rendus*, LI, 833.

Troost et Hautefeuille. — Sur les combinaisons de l'hydrogène avec les métaux. *Comptes rendus*, LXXVIII. 686, 807, 968.

— Recherches sur la dissolution de l'hydrogène dans les métaux. *Comptes rendus*, LXXX, 788.

— Sur les alliages de l'hydrogène avec les métaux. *Ann. de chim. et de phys.* [5], II, 273.

— Recherches sur la dissolution des gaz dans le fer, l'acier, la fonte et le manganèse. *Ann. de chim. et de phys.* [5], VII, 155.

— Étude calorimétrique sur les carbures, les siliciures, les borures de fer et de manganèse. *Ann. de chim. et de phys.* [5], IX, 56.

Weber. — Sur la chaleur spécifique du carbone, du bore et du silicium. *Ann. de chim. et de phys.* [5], VII, 132.

Wertheim. — Recherches sur l'élasticité. *Ann. de chim. et de phys.* [3], XII, 385, 581, 610.

Wœstyn. — Note sur les chaleurs spécifiques. *Ann. de chim. et de phys.* [3], XXIII, 295.

TROISIÈME PARTIE

PROPRIÉTÉS DES SELS

CHAPITRE PREMIER

GÉNÉRALITÉS. — SELS SOLIDES.

§ 1. — HISTORIQUE. — DÉFINITIONS.

Premières idées sur la nature des sels. — Pendant longtemps, la notion de *sel* a conservé quelque chose d'obscur et de mal défini. On désignait sous ce nom les substances qui, par leur saveur, leur solubilité, leur couleur, leur état cristallin, présentaient quelques ressemblances physiques avec le sel marin, considéré comme le type par excellence de cette classe de composés. C'est ainsi que Bernard Palissy regardait le sucre comme un sel véritable. Becher donnait indistinctement le nom de sels à tous les corps du règne minéral. Stahl lui-même n'avait que des idées confuses sur ce sujet. Il envisageait les sels alcalins comme provenant de l'union d'un acide et d'une base, et les sels métalliques comme formés par la combinaison d'un acide et d'un métal. Mais, à côté de cette idée juste, il admettait que les acides, les sels et les bases peuvent être transformés les uns dans les autres, et que les sels ne sont qu'un état transitoire, une forme de passage des acides aux alcalis.

La distinction entre les sels neutres, les sels acides et les sels alcalins ne tarda pas cependant à s'imposer, à la suite des progrès de la chimie. On désigna les sels neutres sous le nom de *sels moyens;* quant aux sels métalliques on continua à les ranger dans une classe spéciale, les *vitriols.* Geoffroy, en y découvrant la présence de l'acide sulfurique, démontra bientôt que ce sont là des sels véritables.

C'est surtout à Rouelle qu'on doit attribuer le mérite d'avoir défini les sels d'après leur composition chimique. « Je donne à la famille des sels toute l'extension qu'elle peut avoir, disait-il dans un mémoire présenté à l'Académie des sciences. J'appelle sel neutre, moyen ou salé, tout sel formé par l'union de quelque acide que ce soit, ou minéral ou végétal, avec un alcali fixe, un alcali volatil, une terre absorbante, une substance métallique, ou une huile. » Rouelle reconnut qu'indépendamment des sels neutres, il existe

des sels avec excès d'acide, excès dont la quantité n'est pas arbitraire, mais qui, d'après ses propres expressions, ne doit exister « qu'en juste quantité ».

Il y avait cependant une erreur dans les propositions énoncées par Rouelle. Bergmann la rectifia en prouvant que dans les sels métalliques ce n'est pas le métal, mais la chaux métallique qui se combine à l'acide.

Définition de Lavoisier. — Nous voici maintenant arrivés au temps de Lavoisier. Jusqu'à lui on avait considéré les chaux métalliques comme de véritables corps simples; Lavoisier, par son analyse des phénomènes de la combustion, démontra leur nature complexe. Il prouva que ces oxydes font toujours partie intégrante des sels. Alors même que le sel paraît formé par l'union directe d'un acide et du métal, comme cela arrive quand on fait agir l'acide sulfurique sur le zinc ou l'acide nitrique sur le cuivre, il y a oxydation préalable du métal, et c'est l'oxyde formé qui s'unit ensuite avec l'acide. Ainsi, dans l'action de l'acide sulfurique étendu sur le zinc, l'eau intervient dans la réaction, son oxygène se portant sur le zinc tandis que l'hydrogène est mis en liberté; dans l'attaque du cuivre par l'acide azotique c'est l'acide lui-même qui cède une partie de son oxygène au métal, en se réduisant à un état d'oxydation inférieur. De là cette définition générale : « Un sel est un composé formé par l'union d'un oxyde et d'un acide. »

Lavoisier admit que les sels alcalins et terreux ont une constitution comparable à celle des sels métalliques. La justesse de cette hypothèse fut confirmée plus tard quand Davy, Œrsterd et Wœhler eurent réussi à isoler les métaux alcalins et alcalino-terreux

Sels haloïdes. Sels amphides. — La conception de Lavoisier avait pourtant quelque chose de trop absolu. D'après lui, en effet, tous les sels simples renferment de l'oxygène. Or on a vu, dans la deuxième partie de cet ouvrage, qu'il existe tout un ensemble de sels (chlorures, bromures, iodures, cyanures, etc.), qui sont constitués par l'union d'un métalloïde et d'un métal.

Mais n'anticipons pas, et reprenons l'exposé historique des découvertes devant lesquelles cette doctrine erronée devait succomber. Berthollet reconnut, en 1789, que les acides cyanhydrique et sulfhydrique ne sont pas oxygénés. Vingt ans plus tard, Gay-Lussac et Thénard constatèrent ce fait capital que, dans la formation des muriates anhydres à partir des oxydes et de l'acide muriatique gazeux, il y a mise en liberté d'un poids d'eau correspondant à la quantité totale de l'oxygène contenu dans les oxydes. Mais ils ne comprirent pas tout d'abord la portée de ces expériences. A cette époque, on ignorait encore la nature simple du chlore qu'on regardait comme un acide muriatique oxygéné; l'acide muriatique anhydre était envisagé comme un composé d'oxygène et d'un radical inconnu; enfin le gaz muriatique n'était lui-même, pour les chimistes d'alors, qu'un hydrate de l'acide muriatique. C'est cette eau ainsi combinée à l'acide muriatique qui, d'après Gay-Lussac et Thénard, devenait libre au moment où l'acide muriatique s'unissait à l'oxyde.

Davy considéra le premier les muriates anhydres comme formés par l'union des métaux avec le chlore, qu'il classa au rang des corps simples. Cette opi-

nion rallia bientôt la majorité des chimistes. Mais Berzelius, fidèle à la doctrine de Lavoisier, refusa dès lors de considérer le sel marin et ses congénères comme des sels.

Pourtant, le chimiste suédois fut amené bientôt à d'autres vues par sa découverte des *sulfosels*. Certains sulfures peuvent, en effet, s'unir entre eux en donnant naissance à des composés dans lesquels l'un des sulfures joue le rôle d'acide, et l'autre de base. Ces agrégats moléculaires sont comparables de tous points aux sels oxygénés, mais l'oxygène y est remplacé par le soufre ; il en résulte que les combinaisons salines peuvent exister indépendamment de l'oxygène. Aussi Berzelius ne tarda-t-il pas à se rallier aux idées de Davy. Il écrivait, en 1826, après avoir montré que la dénomination de sels est applicable à des composés divers formés, tantôt par l'union de deux éléments et tantôt par la combinaison de deux oxydes : « Il convient donc de faire dériver la notion de sel de cette sorte d'indifférence électro-chimique que les chimistes ont justement qualifiée, dès les temps anciens, de *neutralité*, et qui résulte de la combinaison de substances de la nature la plus diverse eu égard aux éléments dont le composé neutre est formé. »

C'est à la suite de ce revirement dans ses premières idées que Berzelius proposa de diviser les sels en deux classes. La première classe comprend les sels formés par l'union d'un métal avec un corps *halogène* (chlore, brome, iode, fluor). La seconde embrasse tous les sels résultant de la combinaison d'un acide et d'une base ; ils contiennent tous un métalloïde *amphigène* commun aux deux composants (oxygène, soufre, sélénium, tellure). Ce sont les sels *amphides ;* ils se subdivisent en *oxysels*, en *sulfosels*, en *tellurisels*, en *séléniosels.*

Théorie dualistique. — Lavoisier considérait d'une façon générale la combinaison chimique comme le résultat de l'union de deux éléments simples ou composés. Ce fait est évident pour les corps formés par les combinaisons de deux éléments, tels que les acides, les oxydes, les sulfures ; ce sont là des composés binaires du premier ordre. Mais les composés plus complexes peuvent être eux-mêmes conçus comme renfermant deux groupes distincts plus simples, entre lesquels s'exerce l'affinité ; ainsi on peut supposer que l'oxygène du sulfate de cuivre est réparti entre le cuivre et le soufre, et que ce sel contient tout formés l'oxyde de cuivre et l'acide sulfurique. Les sels oxygénés, provenant de l'agrégation de deux composés binaires du premier ordre, sont eux-mêmes des composés binaires du second ordre. La binarité est donc à la base de tous les phénomènes chimiques. C'est à cette hypothèse de Lavoisier qu'on a donné le nom de *théorie dualistique.*

Berzelius fut le champion le plus résolu du dualisme. La découverte du rapport constant entre l'oxygène de la base et celle de l'acide, dans les sels d'un même genre, lui permit d'exprimer leur composition par des formules conformes aux idées dualistiques. Ainsi, le rapport entre l'oxygène de la base et l'oxygène de l'acide étant 1 : 3 dans les sulfates, 1 : 5 dans les azotates, 1 : 7 dans les perchlorates, on peut représenter symboliquement la composition de ces sels par la notation suivante :

$$RO,SO^3; \quad RO,AzO^5; \quad RO,ClO^7.$$

Berzelius appuyait cette interprétation sur la théorie électro-chimique dont il avait emprunté les bases à Davy et à Schweigger. Pour lui, les atomes des éléments sont bipolaires et contiennent des quantités inégales d'électricité positive et négative. Dans l'acte de la combinaison ils se rapprochent par leurs pôles opposés, dont les électricités de nom contraire s'équilibrent réciproquement. Mais les quantités d'électricité prédominantes ne sont pas égales pour les divers éléments; il en résulte que le composé provenant de leur union retient un excès de l'une ou l'autre électricité. Par exemple, la quantité d'électricité négative de l'oxygène étant supérieure à la quantité d'électricité positive du soufre, l'acide sulfurique sera électro-négatif; les métaux alcalins, qui possèdent au plus haut degré le caractère électro-positif, donneront avec l'oxygène des oxydes éminemment électro-positifs. Les propriétés acides résident donc dans les corps électro-négatifs, et les propriétés basiques n'apparaissent que que dans les composés électro-positifs. Les éléments qui occupent les positions les plus extrêmes dans la série électro-chimique sont précisément ceux dont les combinaisons oxygénées constituent les acides forts et les bases fortes.

Cette manière de voir semblait corroborée par l'action de l'électricité sur les sels alcalins. Vient-on à faire passer un courant dans une solution de sulfate de soude, on obtient de l'acide sulfurique au pôle positif et de la soude au pôle négatif. Le dépôt métallique qui se forme sur l'électrode négative, dans l'électrolyse d'un sel de cuivre ou d'argent, serait dû, d'après Berzelius, à une réduction ultérieure de l'oxyde par le courant. Inutile d'ajouter que cette interprétation n'a pu tenir devant les faits. En réalité, le métal est toujours mis à nu dans l'électrolyse; mais, quand il fait partie des éléments classés par Thénard dans la première section, il s'oxyde aussitôt en présence de l'eau en donnant naissance à un alcali. L'argument le plus puissant parmi ceux que Berzelius invoquait en faveur de la théorie dualistique s'est ainsi retourné contre son auteur. Désormais l'hypothèse de Lavoisier chancelait sur sa base; elle ne tarda pas à s'écrouler.

Théorie unitaire. — Parallèlement à la doctrine de Berzelius se développait une théorie opposée. Dès 1815, l'illustre chimiste anglais Davy tendait à considérer l'hydrogène comme jouant un rôle prépondérant dans les acides, par la faculté qu'il possède de s'échanger contre un métal. Il écrivait au sujet de l'acide iodique : « L'hydrogène joue un rôle essentiel dans la constitution et la formation des acides; c'est lui qui convertit l'iode en un acide, en s'unissant à cet élément pour former l'acide iodhydrique; c'est encore lui qui constitue à l'état d'acide 1 équivalent d'iode et 6 équivalents d'oxygène, unis dans l'acide iodique à un équivalent d'hydrogène. Dans l'acide chlorique, il joue un rôle analogue. » Un an plus tard, il revenait sur la même question au sujet des chlorates. « Il paraît, que quoique cette substance (l'euchlorine) contienne quatre proportions d'oxygène, elle n'est pas acide; et d'après cela il est probable que l'acide liquide composé de chlore, d'oxygène et d'eau, que M. Gay-Lussac appelle acide chlorique, doit son pouvoir acide à la combinaison de l'hydrogène, et qu'il est analogue aux autres hyperoxymuriates qui sont des composés triples de base inflammable, de chlorure et d'oxygène dans lesquels

la base et le chlore déterminent le caractère du composé. Le muriate de potasse (chlorure) est un corps parfaitement neutre ; et il demeure encore neutre par l'addition de six proportions d'oxygène. L'acide muriatique (chlore et hydrogène) est un acide puissant ; et en admettant les rapports ci-dessus établis, il ne doit pas perdre ses propriétés acides par l'addition de six proportions d'oxygène.... Nous savons que le chlore est susceptible d'être converti en un acide puissant par l'hydrogène, et, partout où ce principe existe, ses propriétés énergiques ne doivent pas être perdues de vue ; et tous les faits nouveaux confirment cette opinion que l'acidité ne dépend pas d'une substance élémentaire *particulière*, mais bien de *combinaisons particulières* de différentes substances. »

Ces idées furent développées par Dulong. Il rapprocha les acides oxygénés des hydracides. Ces deux groupes renferment de l'hydrogène, opposé dans les uns à un corps simple, dans les autres à un radical composé qui se comporte comme un corps simple. Ce radical subsiste dans les oxysels ; le métal y a pris la place de l'hydrogène.

Dulong s'appuyait surtout sur la décomposition bien connue de l'oxalate d'argent en acide carbonique et argent métallique sous l'action de la chaleur. Il faisait remarquer qu'on peut regarder tous les oxalates comme constitués par l'union de l'acide carbonique avec un métal. Quant à l'acide oxalique, il l'envisageait comme l'hydracide de l'acide carbonique. Dès lors, les formules respectives de l'acide oxalique et des oxalates pouvaient s'écrire :

$$C^2O^4,H^2 ; C^2O^4,M^2.$$

Quand on neutralise l'acide par un oxyde, il se fait un double échange : le métal vient remplacer l'hydrogène, qui forme de l'eau avec l'oxygène de la base. Tous les acides oxygénés peuvent être de même envisagés comme des hydracides, dans lesquels un radical composé joue le rôle de corps simple.

Liebig reprit plus tard l'idée de Dulong. Il montra que, si l'hydrogène sulfuré est $S + H$, on peut représenter l'acide sulfurique par le symbole $SO^4 + H$, et que la même relation subsiste entre l'acide chlorhydrique et les acides oxygénés du chlore :

$$Cl + H ; \quad ClO^6 + H ; \quad ClO^8 + H.$$

On peut donc définir les acides des composés hydrogénés dont l'hydrogène est remplaçable par des métaux. Les produits de cette substitution sont les sels neutres.

Gerhardt accepta la définition de Liebig. Il proposa de donner le nom de sels « à tous les composés chimiques formés par deux parties, l'une métallique, l'autre non métallique, pouvant ainsi s'échanger par double décomposition ». Mais pour Gerhardt cette binarité n'est qu'apparente, le métal ou l'hydrogène ne peuvent être ainsi envisagés séparément du radical auxquels ils sont unis que par une abstraction de l'esprit. En réalité, un sel est un composé unitaire ; c'est un édifice moléculaire dans lequel les atomes de métal sont remplaçables

par des atomes d'hydrogène ou d'un autre métal. La loi des substitutions, découverte par M. Dumas dans l'étude des composés organiques, est applicable aux sels et aux acides de la chimie minérale. Quant au groupement intérieur des atomes dans la molécule, il est impossible de le connaître par expérience. Rien ne prouve que l'arrangement primitif des composés qui s'unissent persiste après la combinaison. L'hypothèse dualistique est donc sans base sérieuse, et l'on doit considérer la molécule saline comme un agrégat homogène dont l'architecture offre une parfaite unité.

Telle est, dans ses traits principaux, la doctrine qui a reçu le nom de *théorie unitaire*. Elle consiste à envisager les acides comme des composés hydrogénés, dont l'hydrogène peut être remplacé en totalité ou en partie par des métaux et possède, par suite, des propriétés basiques. Il n'y a donc pas de différence essentielle entre les sels proprement dits et les acides, ces derniers pouvant être considérés comme des sels d'hydrogène. Mais il n'en résulte pas nécessairement que tous les composés hydrogénés doivent présenter un caractère acide. L'hydrogène n'est remplaçable par un métal qu'à la condition d'être uni à un élément ou à un radical oxygéné fortement électro-négatif.

Sous cette forme première, la théorie unitaire semblait plus acceptable que l'hypothèse dualistique, puisqu'elle ne préjugeait rien sur le groupement intérieur des éléments dans la molécule saline, groupement que la science est impuissante à révéler. « Qu'on nous montre un seul de ces radicaux, » avait écrit Gerhardt en faisant allusion aux formules rationnelles si compliquées à l'aide desquelles Berzelius s'efforçait de faire rentrer les sels organiques dans les cadres de son système. La nouvelle doctrine n'était au fond que l'extension aux corps de la chimie minérale de l'idée des *substitutions* et des *types*, émise pour la première fois par M. Dumas.

Vers la fin de sa carrière, Gerhardt donnant de nouveaux développements à cette notion de *types chimiques*, essaya de ranger tous les corps de la chimie autour de quatre types de *double décomposition*. Il admit que, dans les réactions les plus diverses, il y a une migration des radicaux de l'un des composés à l'autre, et que les produits qui résultent de ce double échange conservent l'empreinte, le *type* de leurs générateurs. Ainsi, l'acide acétique provenant de l'action de l'eau sur le chlorure d'acétyle, appartient au même type que l'eau, parce qu'il est formé par la substitution du radical acétyle à un atome d'hydrogène de celle-ci. Il est juste de reconnaître que les formules typiques inaugurées par Gerhardt possèdent un remarquable cachet d'élégance, et qu'elles résument avec une clarté saisissante, tout un groupe de réactions. Mais c'était là un retour en arrière à l'idée de radicaux contre laquelle il s'était tout d'abord élevé avec tant de force. C'est en vain qu'il a pris soin de dire que ces groupements fictifs ne sont que des *résidus*, et qu'il faut prendre « l'expression de radical dans le sens de rapport et non dans celui de corps isolable ou isolé » ; ses disciples, moins judicieux et plus logiques, furent conduits à ressusciter la théorie des radicaux en lui donnant des développements tels, qu'elle empiéta sur le terrain de la chimie minérale, et que ses promoteurs enthousiastes saluèrent cette conception comme le point de départ d'une science agrandie et renouvelée.

Un dernier mot à ce sujet. A la suite de la découverte de la polyatomicité de l'acide phosphorique, de la glycérine, des sucres, des glycols, on invoqua, pour expliquer cette propriété curieuse, l'existence de radicaux non saturés, et on désigna ces êtres fictifs sous le nom de glycéryle, de phosphoryle, de sulfuryle, de carbonyle, d'hydroxyle, etc. Cette première étape fut bientôt franchie, et l'idée de saturation et d'atomicité fut étendue aux éléments eux-mêmes, qu'on classa en mono, bi, tri, tétra-atomiques. Enfin, développant ce nouveau point de vue, on ne tarda pas à remplacer les formules typiques par des formules schématiques, dites de *constitution*, dans lesquelles sont figurées les *liaisons* qu'on suppose exister entre les divers éléments. Depuis quelques années, des figures géométriques compliquées, à l'aide desquelles on prétend représenter les groupements des atomes dans les molécules, encombrent les pages de certains recueils récents, de ceux-là surtout qui se publient en langue allemande, et rappellent ainsi, par leurs assemblages bizarres de lettres, de lignes doubles et triples, d'hexagones garnis à leurs sommets d'appendices cartériformes, l'aspect des vieux grimoires cabalistiques plutôt que l'apparence de traités de science moderne. Singulière évolution d'une théorie qui, née d'une réaction contre les conséquences absurdes du dualisme, est arrivée, par un enchaînement fatal, à dépasser les aberrations de la doctrine qu'elle était destinée à battre en brèche.

Cette longue controverse n'a plus d'ailleurs qu'un intérêt rétrospectif. Le problème de la chimie est aujourd'hui changé. Renonçant définitivement à ces considérations métaphysiques, en dehors de toute vérification expérimentale, sur la position relative des atomes dans la molécule, la science actuelle s'attache surtout à la mesure des actions réciproques des éléments, d'après les quantités de chaleur mises en jeu dans les réactions. Or, d'après le principe de l'équivalence thermique des transformations chimiques, la quantité de chaleur dégagée pour amener un système de corps simples à un état final déterminé est indépendante des états intermédiaires. Peu importent à ce point de vue les conjonctures que l'on peut faire sur la nature des réactions qui président à la combinaison des sels et des acides. La chaleur dégagée est identique dans l'hypothèse : soit d'une double décomposition entre les éléments de la base et ceux de l'acide, soit d'un déplacement de l'eau de l'hydrate acide par la base.

On peut donc employer indifféremment les formules qui correspondent à l'une et à l'autre théorie, suivant que l'on envisage la composition brute du sel, ou que l'on veut mettre en évidence la base ou l'eau basique qu'il renferme.

Profondément divisés sur la question du groupement des éléments dans l'intérieur de la molécule saline, les partisans du dualisme et de la doctrine unitaire étaient d'accord quant à la nature même de l'affinité. Sortant de la sage réserve observée par Lavoisier, Davy, Ampère, Berzelius n'hésitèrent pas à identifier la force qui préside aux combinaisons chimiques avec l'électricité. L'action décomposante du courant voltaïque servit de point de départ à ces spéculations. Puisque les énergies électriques suffisent à séparer les éléments combinés, il sembla conforme aux analogies d'en conclure que l'attraction qui détermine leur union est un effet inverse de ces mêmes forces. On supposa

donc que les corps mis en présence sont chargés d'électricités de noms contraires, et que la combinaison provient de leur neutralisation mutuelle. Mais c'était là dépasser les faits. Aussi ces hypothèses à priori n'ont-elles eu aucune influence sur le progrès de la science, si l'on en excepte toutefois la brillante découverte des métaux alcalins, dont l'idée première fut suggérée à Davy par sa conception sur le rôle de l'électricité dans les phénomènes chimiques. Elles n'ont pu fournir de base à une coordination des découvertes accumulées par un demi-siècle de laborieuses recherches, et leur stérilité les condamne à l'oubli.

Sels polyacides et polybasiques. — Mais voici des notions nouvelles sur la capacité de saturation des bases et des acides. Berzelius, ayant adopté pour l'alumine la formule Al^2O^3, fut conduit à admettre que le sulfate d'alumine renferme 3 équivalents d'acide; c'était là une déduction rigoureuse de la loi du rapport constant entre les quantités d'oxygène de la base et de l'acide. L'alumine et les oxydes analogues possèdent donc une capacité de combinaison trois fois plus considérable que les protoxydes alcalins ou alcalino-terreux qui sont saturés par un seul équivalent d'acide. Ce sont donc à proprement parler des bases *polyacides*.

Parallèlement à cette notion nouvelle, celle de la *polybasicité* de certains acides ne tarda pas à surgir à la suite du mémorable travail de Graham sur l'acide phosphorique. On savait depuis longtemps que l'acide phosphorique ainsi qu'un certain nombre de ses sels éprouvent, par la calcination, des modifications notables de leurs propriétés, phénomènes qu'on attribuait à un changement dans la structure moléculaire de l'acide ou du sel sous l'influence de la chaleur, en un mot à un état isomérique nouveau.

Graham démontra qu'en réalité l'acide phosphorique anhydre peut s'unir successivement à 1, 2, 3 équivalents d'eau, de manière à former trois hydrates définis. Ces hydrates sont autant d'acides distincts; ils présentent cette particularité remarquable que l'hydrate inférieur se combine à un seul équivalent de base, tandis que l'acide bihydraté en exige deux équivalents pour se saturer, et que l'acide trihydraté peut s'unir avec trois équivalents d'un oxyde alcalin. Il y a donc une différence fondamentale dans la capacité de saturation de ces trois acides, et l'on peut dire que si le premier (acide métaphosphorique) est *monobasique*, le second (acide pyrophosphorique) est *bibasique*, et le troisième (acide phosphorique normal) est *tribasique*.

Dans chacun de ces trois acides, l'eau peut être remplacée par une proportion équivalente de base. L'acide métaphosphorique ne renfermant qu'un équivalent d'eau, ne peut donner naissance qu'à une seule classe de sels. L'acide pyrophosphorique PO^5,H^2O^2 peut former les pyrophosphates acides PO^5,RO,HO et les pyrophosphates neutres $PO^5,2RO$. Enfin l'acide phosphorique normal $PO^5,3HO$ est susceptible de s'unir à 1, 2 ou 3 équivalents de base en donnant les trois genres de sels :

$$PO^5,RO,2HO\ ;\quad PO^3,2RO,HO;\quad PO^5,3RO.$$

En général, on considère comme *polybasiques* les acides qui peuvent se com-

biner à diverses proportions de bases alcalines. Tels sont l'acide sulfurique, l'acide carbonique, l'acide oxalique, l'acide citrique, etc. On désigne aussi quelquefois ces composés sous le nom de *plurivalents*, pour rappeler qu'en réalité leurs molécules ne sont plus équivalentes à celles d'un acide monobasique tel que l'acide nitrique, puisque les quantités de base qu'ils saturent sont des multiples du poids de cette base qui neutralise un équivalent d'acide *monovalent*.

Eau basique. — Revenons aux expériences de Graham. L'acide phosphorique vitreux, maintenu pendant quelque temps à une température de 213 degrés, se transforme intégralement en acide pyrophosphorique en perdant un équivalent d'eau. L'acide pyrophosphorique, calciné au rouge, perd à son tour un nouvel équivalent d'eau et fournit l'acide métaphosphorique. Réciproquement, l'acide phosphorique anhydre, mis en présence de l'eau, donne d'abord de l'acide métaphosphorique, qui se transforme ensuite, en présence d'un excès du dissolvant, en acide phosphorique trihydraté. La dissolution aqueuse de l'acide pyrophosphorique est instable ; elle se convertit rapidement à chaud en acide orthophosphorique.

Les sels de ces divers acides subissent des métamorphoses analogues sous l'action de la chaleur ou en présence de l'eau. Les pyrophosphates s'obtiennent par la calcination des orthophosphates bibasiques, les métaphosphates par la calcination des orthophosphates ou des pyrophosphates acides. Le métaphosphate de baryte se transforme en ortophosphate quand on le maintient longtemps en ébullition dans l'eau. La dissolution d'un pyrophosphate alcalin, évaporée en présence d'une lessive alcaline, passe à l'état d'orthophosphate neutre.

M. Fremy a découvert des phénomènes analogues dans ses remarquables travaux sur des antimoniates et des pyroantimoniates. L'hydrate antimonique SbO^5,HO, obtenu par l'action de l'eau régale sur l'antimoine métallique, est comparable à l'acide métaphosphorique. La solution de l'antimoniate de potasse neutre, évaporée dans un creuset d'argent avec un excès de potasse, se transforme en métaantimoniate neutre $SbO^5,2KO$ correspondant au pyrophosphate de potasse neutre; ce sel, repris par l'eau, donne une dissolution de métaantimoniate acide SbO^5,KO,HO.

On voit, par suite, que l'eau peut exister dans certains sels à des titres bien différents. Que l'on soumette par exemple à l'action d'une température de 100 degrés le phosphate de soude ordinaire $PO^5,2NaO,HO + 24HO$, il fondra d'abord dans son eau de cristallisation, puis, par une dessiccation suffisamment prolongée, il perdra $24HO$. Les propriétés chimiques du sel anhydre ne différeront en rien de celles du sel hydraté; redissous dans l'eau et précipité aussitôt par le nitrate d'argent, il donnera un précipité de phosphate triargentique, avec mise en liberté d'un équivalent d'acide nitrique. Mais, si après avoir chassé les 24 équivalents d'eau de cristallisation du phosphate disodique, on le porte ensuite à une température supérieure à 300 degrés, il perd un nouvel équivalent d'eau

en subissant une transformation plus profonde ; il passe, comme on l'a vu, à l'état de pyrophosphate.

L'eau contenue dans le phosphate anhydre $PO^5,2NaO,HO$, y joue donc le rôle d'une base. Elle est remplaçable par un équivalent d'argent ou d'un oxyde alcalin, et ne peut être expulsée sans que la constitution chimique du sel soit profondément altérée. Sa présence est nécessaire à la permanence du type primitif, tant qu'une quantité équivalente d'une base n'a pas pris sa place par double décomposition. C'est pour rappeler cette fonction spéciale qu'on lui a donné le nom d'*eau basique*.

Eau de constitution. — Il arrive parfois que l'eau fait à ce point partie intégrante de la molécule saline, qu'on ne peut la remplacer par une base, et que le composé se détruit dès qu'on la sépare par l'action de la chaleur. C'est à raison de ces faits qu'on la nomme *eau de constitution.*

Ainsi la composition des phosphites neutres est exprimée par la formule $PO^3,2RO,HO$, et il n'est pas possible de les déshydrater sans les transformer en phosphates et en hydrogène phosphoré. Les hypophosphites $PO^3,RO,2HO$, se détruisent également, sous l'action de la chaleur, en donnant naissance aux mêmes produits (Wurtz). Enfin les métastannates $Sn^5O^{10},KO,4HO$ se décomposent complètement, par la calcination, en acide métastannique et en base libre (Fremy).

§ 2. — PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES SELS SOLIDES.

Couleur, etc. — La couleur des sels est très variée. Elle peut différer pour le même sel, suivant qu'il est anhydre ou hydraté. Ainsi le sulfate de cuivre est bleu; quand on le prive d'eau par dessiccation, il devient blanc. Les sels de nickel et de cobalt présentent des phénomènes du même ordre.

D'après une observation d'Ampère, les sels des métaux fusibles sont généralement incolores, tandis que les sels des métaux peu fusibles, à partir du cuivre et de l'or, sont colorés.

Nous n'insisterons pas ici sur les différences de coloration des sels des principaux métaux. Ces caractères se trouvent décrits dans tous les traités élémentaires. Pour les mêmes raisons, nous passerons sous silence les autres propriétés physiques, saveur, dureté, densité, pour ne parler que des chaleurs spécifiques, puis nous aborderons l'étude des hydrates salins qui présente quelques particularités intéressantes.

Chaleurs spécifiques. — Regnault, en déterminant les chaleurs spécifiques d'un grand nombre de composés, a confirmé la loi suivante, formulée d'abord par Neumann : « Dans les corps composés de même composition atomique et de constitution chimique semblable, les chaleurs spécifiques sont en raison inverse des poids atomiques. » En d'autres termes, *la chaleur spécifique des composés isomorphes, ou de constitution chimique analogue, est un nombre constant.*

Ainsi, les chaleurs moléculaires des composés binaires et des sels peuvent être représentées approximativement par les nombres suivants, qui expriment les moyennes des déterminations expérimentales :

Oxydes R^2O^2	11
Oxydes R^2O^4	13
Sulfures	12
Chlorures, bromures, iodures, RCl, RBr, RI	13
Chlorures, iodures, R^2Cl^2, R^2I^2	19
Azotates $RAzO^6$	24
Carbonates rhomboédriques $R^2C^2O^6$	22
Carbonates alcalins $R^2C^2O^6$	29
Sulfates alcalins terreux et magnésiens $R^2S^2O^8$	26,5
Sulfates alcalins	33

Person a signalé plus tard une autre relation du même ordre : Les chaleurs équivalentes des sels doubles et des hydrates sont sensiblement égales à la somme des chaleurs équivalentes de leurs composants, sel anhydre et eau solide.

Wœstyn, s'appuyant sur les expériences de Regnault sur les alliages, admit que la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1 degré la température du poids équivalent d'un corps composé, est égale à la somme des quantités de chaleur nécessaire pour élever de 1 degré la température des éléments que renferme la molécule. Il a comparé les nombres calculés d'après cette hypothèse avec les valeurs fournies par l'expérience. L'accord est satisfaisant pour les sulfures et les iodures.

Hermann Kopp, en cherchant à vérifier la règle de Wœstyn dans le cas des composés binaires qui renferment un élément gazeux, tels que les chlorures et les oxydes, a trouvé que, sauf pour les chlorures, il y a un écart considérable entre les nombres expérimentaux et les résultats du calcul. Pour que la relation de Wœstyn subsiste, il faut admettre que certains éléments tels que le fluor, l'hydrogène et l'oxygène, possèdent, à l'état solide, une chaleur spécifique équivalente beaucoup plus faible que les corps simples de la même famille.

H. Kopp a cherché à évaluer cette grandeur d'après les chaleurs spécifiques des composés binaires qui renferment ces éléments gazeux ; il a admis que l'excès du nombre ainsi déterminé sur la chaleur spécifique du métal correspond à la chaleur spécifique de l'élément à l'état solide. Il a obtenu de cette façon les nombres suivants, qui représentent les chaleurs spécifiques équivalentes des corps simples, mises en harmonie avec la loi de Wœstyn :

6,4 pour K, Li, Na, Rh, Il, Aq, As, Bi, Sb, Br, I, Cl.
5,4 pour P.
5,0 pour Fl.
3,8 pour Si^2.
3,2 pour Al, Au, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Ir, Mg, Mn, Ni, Os, Pb, Pd, Pt, R, Sn, Sr, Ti, Mo, W, Zn, Se, Te, Az.
2,7 pour S^2 et Bo.
2,3 pour H.
2,0 pour O.
1,0 pour C^2.

M. Berthelot insiste sur l'écart considérable qui existe entre ces nombres et la demi-chaleur spécifique moléculaire des gaz simples à volume constant (2,4). Pour les éléments du groupe du potassium, la valeur des chaleurs spécifiques moléculaires à l'état solide est triple de celle qu'ils possèdent à l'état gazeux.

Hydrates. Eau de cristallisation. — On a vu plus haut que l'eau en s'unissant avec certains sels y joue le rôle de base. Mais généralement cette union de l'eau aux sels anhydres ne modifie pas leurs propriétés chimiques ; il arrive seulement que leur forme cristalline se trouve changée. Quelquefois aussi la couleur des hydrates diffère de celle des sels anhydres ; il suffira de rappeler, à ce sujet, les phénomènes bien connus que présentent le sulfate de cuivre, le sulfate ferreux, le chlorure et l'azotate de cobalt, etc.

L'union de l'eau avec les sels a lieu en proportions définies. Un certain nombre de sels peuvent former avec l'eau un certain nombre d'hydrates qui cristallisent à des températures différentes, la formation des hydrates les plus avancés correspondant à la température la plus basse. Citons quelques exemples : le sulfate de manganèse se dépose au-dessous de 7 degrés en cristaux renfermant 7 équivalents d'eau, isomorphes avec les cristaux de sulfate ferreux. Aux températures comprises entre + 7 et + 20 degrés, ce sel cristallise en prismes tricliniques isomorphes avec ceux du sulfate de cuivre. Les prismes rhomboïdaux qui se déposent entre + 20 et + 30 degrés, ne contiennent plus que 4 équivalents d'eau de cristallisation.

Le sulfate de magnésie cristallise avec 7 équivalents d'eau à la température ordinaire, et avec 12 équivalents d'eau au-dessous de zéro.

Le sulfate de soude cristallise généralement en prismes rhomboïdaux obliques à 10 équivalents d'eau. Mais les dissolutions sursaturées, refroidies à + 7 degrés à l'abri de l'air, laissent déposer des cristaux à 7 équivalents d'eau. Enfin, le sel qui se précipite entre 33 et 100 degrés est anhydre.

Le chlorure de sodium cristallise d'ordinaire en cubes anhydres ; mais une solution saturée, refroidie à — 10 degrés, laisse déposer un hydrate à 4 équivalents d'eau.

Efflorescence. — Un certain nombres d'hydrates perdent une partie ou la totalité de leur eau de cristallisation quand on les abandonne à l'air. Par suite de ce changement dans leurs propriétés, ils perdent leur forme cristalline, se désagrègent et tombent en poussière. On dit que le sel ainsi modifié est *effleuri*. Le sulfate de soude, le phosphate disodique présentent ce phénomène de l'*efflorescence* à un haut degré.

M. Debray a montré que l'efflorescence n'est qu'un « cas particulier du phénomène de la dissociation ». « Lorsqu'on mesure la tension de la vapeur d'eau émise par un sel hydraté dans un espace vide, on constate que cette tension varie avec la température, mais qu'elle est constante pour une température déterminée. Si, après avoir chauffé le sel, on le laisse revenir à une température inférieure, la tension de la vapeur diminue, parce que le sel effleuri absorbe rapidement une partie de l'eau dégagée, et reprend la valeur qu'elle avait acquise dans la période d'échauffement pour cette même température. Un sel

hydraté a donc pour chaque température une *tension de dissociation* qui est mesurée par la force élastique de la vapeur d'eau qu'il émet à cette température.

» On s'explique maintenant avec facilité la condition d'efflorescence ou d'hydratation d'un sel effleuri placé dans une atmosphère illimitée. La pression de l'air n'ayant pas d'influence sensible sur la tension des vapeurs qui s'y forment, un sel s'effleurit lorsque la tension de sa vapeur est supérieure à celle de la vapeur d'eau existant dans l'air à la température de l'expérience ; au contraire, un sel effleuri s'hydrate dans l'eau, si la force élastique de la vapeur contenue dans l'atmosphère est supérieure à celle qu'émet à la même température le sel effleuri.

» Les sels hydratés qui ne s'effleurissent point dans l'air, doivent donc cette propriété à cette circonstance que la tension de la vapeur qu'ils émettent aux températures ordinaires est toujours inférieure à celle que possède habituellement la vapeur d'eau contenue dans l'air.

» Si l'on chauffe un sel hydraté, du sulfate de soude ordinaire ($NaO,SO^3 + 10HO$), par exemple, à la température de 33 degrés à laquelle il fond, on observe qu'il n'y a point de changement dans la tension de la vapeur d'eau pendant toute la durée de la fusion; il en est de même pour le carbonate de soude ordinaire ($NaO,CO^2 + 10HO$) à la température de 34°,5 et l'hyposulfite de soude contenant 5 équivalents d'eau vers 48 degrés. La fusion de ces sels hydratés ressemble donc à celle de la glace, qui s'opère sans variation dans la tension de la vapeur d'eau. »

Le phénomène de l'efflorescence se distingue des phénomènes de dissociation proprement dits en ce qu'il dépend, dans une certaine mesure, de la proportion d'eau que renferme le sel. Ainsi, la tension de vapeur du phosphate de soude à 24 équivalents d'eau est constante, pour une température donnée, tant que la proportion d'eau du sel effleuri est supérieure à celle qui correspond à l'hydrate à 14 équivalents d'eau. A partir de ce moment, ce nouvel hydrate se dissocie avec une tension plus faible. Il semble donc, ainsi que le fait observer M. Debray, « se comporter, dans la première phase de sa décomposition, comme une combinaison d'eau et de phosphate à 14 équivalents d'eau d'hydratation ».

Un certain nombre de sels tels que le carbonate de potasse, le chlorure de calcium, les hydrates alcalins, etc., absorbent l'humidité de l'atmosphère et finissent par se liquéfier; on les désigne sous le nom de *sels déliquescents*. En réalité, tous les sels deviennent efflorescents quand on les maintient à une température suffisamment basse, dans une atmosphère privée de vapeur d'eau. Il suffit de citer, à cet égard, l'exemple de l'hydrate de chlorure de sodium $NaCl,4HO$ qui est déliquescent aux environs de zéro, tandis qu'il s'effleurit quand on l'expose à l'air, à une température inférieure à — 10 degrés.

§ 3. — CHALEURS DE FORMATION DES SELS SOLIDES.

Wœstyn et Kopp ont démontré que la chaleur spécifique moléculaire d'un composé solide est sensiblement égale à celle de ses composants solides, et

qu'elle n'est que faiblement affectée par les changements de température. Il en résulte que, dans des limites peu étendues, la chaleur dégagée dans la formation des composés solides, à partir des éléments solides, est à peu près indépendante de la température.

La même remarque est applicable aux hydrates salins, dont la chaleur spécifique est, d'après Person, égale à la somme des chaleurs du sel anhydre et de l'eau solide.

La détermination des chaleurs de formation des sels solides présente donc une importance considérable. Montrons maintenant d'après quels principes on détermine cette chaleur de formation.

Sels anhydres. — Pour connaître la chaleur dégagée dans la formation d'un sel solide, il suffit d'ajouter les chaleurs dégagées à une même température par l'action de l'acide sur l'eau, de la base sur l'eau, de l'acide dissous sur la base dissoute, et de retrancher de cette somme la chaleur de dissolution du sel :

$$S = Dt + D't + Qt - \Delta t.$$

Cette formule, établie par M. Berthelot, est d'une importance capitale.

Hydrates. — La chaleur de formation des hydrates s'obtient en dissolvant séparément, dans un même poids d'eau, le corps anhydre et le corps hydraté; elle est égale à la différence entre ces deux chaleurs de dissolution.

On a constaté que la formation des hydrates, à partir de l'eau liquide, correspond toujours à un dégagement de chaleur. A partir de l'eau solide, le dégagement est parfois nul; il arrive même que quelques hydrates, tels que le butyrate de soude $C^8H^7NaO^4,6HO$, sont formés avec absorption de chaleur.

Quand un composé forme plusieurs hydrates successifs, la chaleur dégagée décroît à mesure que le nombre d'équivalents d'eau de cristallisation augmente; elle finit par devenir à peu près nulle à partir de l'eau solide. Si l'on rapporte la réaction à l'état liquide, cette chaleur devient voisine de la chaleur de fusion de l'eau combinée.

Le théorème ci-dessus n'est applicable qu'autant que l'état final des deux dissolutions du sel anhydre et du sel hydraté est identique. Il arrive parfois, et notamment dans le cas de certains acides organiques ou du bisulfate de potasse, que le composé anhydre s'hydrate progressivement, avec un dégagement de chaleur qui peut durer plusieurs heures. Dans ce cas, on ramène le tout à un état final identique, en ajoutant, à chacune des liqueurs, une quantité convenable de potasse étendue; la différence entre la chaleur dégagée dans les deux réactions représente la chaleur de formation de l'hydrate.

Sels acides et basiques. — La chaleur de formation de ces sels « est égale à la différence entre la chaleur de dissolution du sel acide, et les chaleurs de dissolution de ses composants, accrue de la chaleur dégagée par le mélange des dissolutions du sel neutre et de l'acide, prises séparément et à la même température ».

Le mélange du sel neutre dissous avec l'acide dissous, absorbe quelquefois de la chaleur ; c'est ce qu'on observe dans le cas du bisulfate de potasse. D'autres fois, il y a dégagement de chaleur. Dans tous les cas, le phénomène thermique est peu considérable, circonstance qui avait fait supposer que les sels acides ne pouvaient exister dans les dissolutions. M. Berthelot a démontré l'existence réelle des sels acides dissous, par la méthode des deux dissolvants (voy. p. 337) et par les méthodes thermiques (p. 348).

Les tableaux suivants, empruntés à l'ouvrage de M. Berthelot, contiennent

HYDRATES SALINS MINÉRAUX.

SELS HALOGÈNES

FORMULES	CHALEUR DÉGAGÉE
$NaBr + 4HO$	+ 1,3
$NaI + 4HO$	+ 2,5
$BaCl + 2HO$	+ 2,0
$BaBr + 2HO$	+ 3,1
$SrCl + 6HO$	+ 4,8
$SrBr + 6HO$	+ 7,3
$CaCl + 6HO$	+ 6,4
$CaBr + 6HO$	+ 8,5
$MgCl + 6HO$	+ 12,1
$FeCl + 4HO$	+ 4,7
$MnCl + 4HO$	+ 4,3
$CdCl + 4HO$	— 0,3
$CdBr + 4HO$	+ 2,0
$CoCl + 6HO$	+ 6,3
$NiCl + 6HO$	+ 5,9
$CuCl + 2HO$	+ 6,3
$SnCl + 2HO$	+ 1,5
$PtCl^2,NaCl + 6HO$	+ 5,3
$PtBr^2,NaBr + 6HO$	+ 5,0
$Cy^3K^2Fe + 3HO$	+ 0,4
$Au^2Cl^3 + 4HO$	+ 3,4
Carbonates.	
$CO^3K + 1\frac{1}{2}HO$	+ 2,4
$CO^3Na + 10HO$	+ 3,8
Id. + HO	+ 1,0
Borates.	
$B^2O^7Na + 10HO$	+ 9,1
Phosphates.	
$PhO^8Na^2H + 4HO$	+ 3,2
Id. + 14HO	+ 6,1
Id. + 24HO	+ 11,0
$PhO^7Na^2 + 10HO$	+ 4,7

AZOTATES ET ANALOGUES

FORMULES	CHALEUR DÉGAGÉE
$AzO^6Ca + 4HO$	+ 2,7
$AzO^6Sr + 5HO$	+ 6,2
$AzO^6Ba + HO$	+ 0,8
$ClO^6Ba + HO$	+ 1,6
$ClO^8Ba + 3HO$	+ 2,1
Sulfates.	
$S^2O^7K + HO$	+ 4,5
$SO^4Na + HO$	+ 0,6
$SO^4Na + 10HO$	+ 2,3
$SO^4Am + HO$	+ 0,1
$SO^3Ca + 2HO$	+ 0,3
$SO^4Li + HO$	+ 2,0
$SO^4Mg + HO$	+ 3,8 + 2,1 + 2,8
$SO^4Mg + 7HO$	+ 6,4 + 7,0
$SO^4Zn + HO$	+ 3,1 + 3,8
$SO^4Zn + 7HO$	+ 6,3
$SO^4Mn + HO$	+ 2,3
$SO^4Mn + 4HO$	+ 3,6
$SO^4Mn + 5HO$	+ 3,3
$SO^4Cd + HO$	+ 1,6
$SO^4Cu + HO$	+ 2,6
Id. + 5HO	+ 5,8
$SO^4K,SO^4Mg + 3HO$	+ 4,2
Id. + 6HO	+ 4,2
$SO^4Zn,SO^4K + 6HO$	+ 5,0
$SO^4Zn,SO^4K + 4HO$	+ 5,4
$SO^4Mn,SO^4Na + 2HO$	+ 3,6
$SO^4Cu,SO^4K + 6HO$	+ 6,6
Hyposulfites.	
$S^2O^3K + HO$	+ 0,1

les chaleurs de formation des principaux sels à l'état solide. On y remarquera la différence qui existe, sous ce rapport, entre les sels des acides forts et ceux des acides faibles; nous y reviendrons dans le chapitre suivant (§ 15, p. 226).

FORMATION DES SELS SOLIDES, DEPUIS L'ACIDE ET LA BASE ANHYDRES, TOUS DEUX SOLIDES, D'APRÈS M. BERTHELOT.

AZOTATES		SULFATES	
AzO^5 + HO (*solide*)	+ 1,1	SO^3 + HO (*solide*)	+ 9,9
AzO^5 + BaO	+ 40,7	SO^3 + BaO	+ 51,0
AzO^5 + SrO	+ 38,1	SO^3 + SrO	+ 47,8
AzO^5 + CaO	+ 29,6	SO^3 + CaO	+ 42,0(*)
AzO^5 + HgO	+ 20,1	SO^3 + PbO	+ 30,4
AzO^5 + AgO	+ 19,2	SO^3 + ZnO	+ 22,5
IO^5 + BaO	+ 34,9	SO^3 + CuO	+ 21,3
CO^2 (*solide*) + BaO	+ 25,0(*)	SO^3 + AgO	+ 28,0

(*) La chaleur dégagée est d'autant moindre que les bases sont plus faibles.

FORMATION DES SELS SOLIDES, DEPUIS L'ACIDE ANHYDRE GAZEUX ET LA BASE SOLIDE, D'APRÈS M. BERTHELOT.

NOMS	ÉLÉMENTS	CHALEUR DÉGAGÉE
Azotate	AzO^5 + BaO	+ 55,6
Azotite	AzO^3 + BaO	+ 33,8
Acétate	$C^4H^3O^3$ + BaO	+ 35,5
Carbonate	CO^2 + BaO	+ 28 (*)

(*) La chaleur dégagée est d'autant moindre que les acides sont plus faibles.

FORMATION DES SELS SOLIDES DEPUIS L'ACIDE HYDRATÉ ET LA BASE HYDRATÉE, TOUS DEUX SOLIDES,

D'APRÈS M. BERTHELOT.

Acide + base = sel + eau solide.

SYMBOLE DES MÉTAUX	AZOTATES — AzO^6M	IODATES — IO^6M	FORMIATES — C^2HMO^4	ACÉTATES — $C^4H^3MO^4$	BENZOATES — $C^{14}H^5MO^4$	PICRATES — $C^{12}H^2(AzO^4)^3MO^2$	PHENATES — $C^{12}H^5MO^2$	SULFATES — SO^4M	OXALATES — $\frac{1}{2}C^4M^2O^8$	TARTRATES — $\frac{1}{2}C^8H^4M^2O^6$
K.	+ 42,6	+ 31,5	+ 25,5	+ 21,9	+ 22,5	+ 30,5	+ 17,7	+ 40,7	+ 29,4	+ 27,1
Na.	+ 36,4	»	+ 22,3	+ 18,3	+ 17,4	+ 24,3	»	+ 34,7	+ 26,5	+ 22,9
Ba.	+ 31,7	+ 25,8	+ 18,5	+ 15,2	»	»	»	+ 33,0	+ 20,8 (*)	»
Sr.	+ 29,2	»	+ 16,7	+ 14,7	»	»	»	+ 29,5	+ 21,3 (*)	»
Ca.	»	»	+ 13,5	+ 10,6	+ 8,2	»	»	+ 24,7	+ 18,9 (*)	+ 16,7 (*)
Mn.	»	»	+ 7,6	+ 4,5	»	»	»	+ 15,6	+ 13,2 (*)	»
Zn.	»	»	+ 6,2	+ 3,3	»	»	»	+ 11,9	+ 11,5 (*)	»
Cu.	»	»	+ 5,4	+ 4,3	»	»	»	+ 10,5	»	»
Pb.	+ 19,7	»	+ 9,1	+ 5,1	»	»	»	+ 19,9	+ 13,1	»
Ag.	+ 18,0	»	»	+ 7,6	»	»	»	+ 17,9	+ 12,5	»

(*) Ce nombre se rapporte au sel précipité, qui contient de l'eau combinée.

FORMATIONS DES PRINCIPAUX OXYSELS SOLIDES, DEPUIS LEURS ÉLÉMENTS PRIS DANS LEUR ÉTAT NATUREL

Azotates	Sel de H	Az	$+ O^6 + H$	+ 20,5
	— K	Az	$+ O^6 + K$	+ 97,5
	— Na	Az	$+ O^6 + Na$	+ 88,9
	— AzH^3	Az^2	$+ O^6 + H^4$	+ 80,7
	— Sr	Az	$+ O^6 + Sr$	+ 88,1
	— Ca	Az	$+ O^6 + Ca$	+ 79,5
	— Pb	Az	$+ O^6 + Pb$	+ 31,1
	— Ag	Az	$+ O^6 + Ag$	+ 7,0
Sulfates	Sel de H	S	$+ O^4 + H$	+ 96,7
	— K	S	$+ O^4 + K$	+ 171,1
	— Na	S	$+ O^4 + Na$	+ 163,2
	— AzH^3	S	$+ O^4 + Az + H^4$	+ 157,2
	— Sr	S	$+ O^4 + Sr$	+ 164,7
	— Ca	S	$+ O^4 + Ca$	+ 160,0
	— Mg	S	$+ O^4 + Mg$	+ 150,6
	— Mn	S	$+ O^4 + Mn$	+ 123,8
	— Pb	S	$+ O^4 + Pb$	+ 107,0
	— Zn	S	$+ O^4 + Zn$	+ 117,2
	— Cu	S	$+ O^4 + Cu$	+ 91,8
	— Ag	S	$+ O^4 + Ag$	+ 82,9
Hyposulfites	Sel de K	S^2	$+ O^3 + K$	+ 133,7
Chlorates	Sel de K	Cl	$+ O^6 + K$	+ 94,6
	— K	KCl	$+ O^6 +$	— 11,0
	— Na	Cl	$+ O^6 + Na$	+ 85,4
Bromates	Sel de K	Br *g.*	$+ O^6 + K$	+ 87,6
		KBr	$+ O^6$	— 11,1
Iodates	Sel de H	I *gaz.*	$+ O^6 + H$	+ 64,2
	— K	I *gaz.*	$+ O^6 + K$	+ 128,4
	— —	KI	$+ O^6$	+ 44,1
Borates	Sel de Na	B^2	$+ O^6 + Na$	+ 403,9
Phosphates	Sel de H	P	$+ O^8 + H^3$	+ 303,3
	— Sr	P	$+ O^8 + Sr^3$	+ 471,9
	— Ca	P	$+ O^8 + Ca^3$	+ 460,6
	— Na	P	$+ O^8 + Na^3$	+ 451,6
	— Na	P	$+ O^8 + Na^2 + H$	+ 413,6
Carbonates (carbone diamant)	Sel de K	C	$+ O^3 + K$	+ 138,9
	— Na	C	$+ O^3 + Na$	+ 134,8
	— Sr	C	$+ O^3 + Sr$	+ 139,4
	— Ca	C	$+ O^3 + Ca$	+ 134,6
	— Mg	C	$+ O^3 + Mg$	+ 133,7
	— Zn	C	$+ O^3 + Zn$	+ 97,1
	— Cu	C	$+ O^3 + Cu$	+ 71,4
	— Ag	C	$+ O^3 + Ag$	+ 60,2
Bicarbonates	Sel de K	C^2	$+ O^6 + K + H$	+ 232,7
	— Na	C^2	$+ O^6 + Na + H$	+ 227,1

Sels doubles. — La chaleur de formation des sels doubles cristallisés s'obtient, comme celle des acides, en ajoutant la chaleur dégagée par le mélange

des dissolutions des sels séparés, à la différence entre la chaleur de dissolution du sel double et celle de ses composants.

Il résulte d'un travail important de MM. Berthelot et Isloway, que les sels doubles anhydres peuvent se diviser en deux classes. Les uns, formés avec dégagement de chaleur, subsistent indéfiniment à la température ordinaire; tels sont les sulfates doubles de magnésie et de potasse ou de soude, les carbonates doubles de potasse et de soude. Les autres, formés par fusion au rouge, se détruisent progressivement à la température ordinaire en revenant à l'état de sels simples. Les sels doubles de cette seconde catégorie se comportent donc, à froid, comme des composés endothermiques, tandis qu'ils sont exothermiques au rouge. Ce double caractère est dû à l'inégalité des chaleurs de fusion et des chaleurs spécifiques.

Les sels doubles de la première classe présentent une chaleur de dissolution moindre que la somme de celles des composants, le mélange des dissolutions de ces derniers ne donnant lieu d'ailleurs à aucun effet thermique sensible; la formation de ces sels doubles s'accomplit donc avec dégagement de chaleur à la température ordinaire.

Les sels du second groupe présentent une chaleur de dissolution supérieure à la somme de celles de leurs composants; cette différence diminue d'ailleurs avec le temps, par suite de leur instabilité.

Ces sels doubles jouent, d'après M. Berthelot, un rôle important dans un grand nombre de réactions opérées par voie sèche. De ce nombre sont les cristallisations ignées des sulfates de baryte et de strontiane, au sein de leurs sels doubles, la formation des silicates et du corindon, la dévitrification du verre, etc. Enfin ils interviennent dans les doubles décompositions par voie sèche, telles que la réaction des carbonates alcalins sur le sulfate de baryte, réaction dans laquelle on doit faire entrer en ligne de compte la dissociation du carbonate double de soude et de baryte et du sulfate double de soude et de baryte.

Au point de vue des quantités de chaleur dégagées dans leur formation, les sels doubles peuvent se diviser en deux classes bien distinctes. Les uns, tels que les cyanures doubles, sont formés avec un dégagement de chaleur considérable; la formation des seconds ne répond qu'à un effet thermique peu sensible. Le tableau suivant montre la grandeur de cet effet pour un certain nombre de sels doubles et de sels acides (1).

(1) *Mécanique chimique*, t. I, p. 366.

SELS DOUBLES ET SELS ACIDES

NOMS	COMPOSANTS	CHALEUR DÉGAGÉE
Bisulfate de potasse anhydre	$SO^3 + SO^4K$	+ 13,1
— de potasse	SO^4H (*solide*) + SO^4K	+ 7,5
— de soude	$SO^4H + SO^4Na$	+ 8,1
Bichromate de potasse	$CrO^3 + CrO^4K$	+ 1,9
Biiodate de potasse	$IO^6H + IO^6K$	+ 3,1
Bioxalate de soude	$\frac{1}{2} C^4H^2O^8 + \frac{1}{2} C^4Na^2O^8$	+ 1,9
Bitartrate de soude	$\frac{1}{2} C^8H^6O^{12} + \frac{1}{2} C^8H^4Na^2O^{12}$	+ 3,3
Biacétate de soude	$C^4H^4O^4$ (*solide*) + $C^4H^3NaO^4$	+ 0,1
Triacétate de soude	$2C^4H^4O^4 + C^4H^3NaO^4$	+ 5,5
Sulfate de potasse et de magnésie	$SO^4K + SO^4Mg$	+ 1,65
— et de zinc	$SO^4K + SO^4Zn$	+ 2,1
— et de manganèse	$SO^4K + SO^4Mn$	+ 0,5
— et de cuivre	$SO^4K + SO^4Cu$	+ 0,3
Sulfate de soude et de zinc	$SO^4Na + SO^4Zn$	+ 1,5
— et de manganèse	$SO^4Na + SO^4Mn$	+ 0,9
Cyanure de mercure et de potassium	$HgCy + KCy$	+ 8,3
— d'argent et de potassium	$AgCy + KCy$	+ 11,2

§ 4. — ACTION DE LA CHALEUR SUR LES SELS.

1° *Sels anhydres.*

La plupart des sels anhydres fondent sous l'action d'une température élevée; ils éprouvent la *fusion ignée.*

Soumis à une chaleur plus intense, ils se détruisent généralement. Quelques-uns résistent aux températures de nos fourneaux; de ce nombre sont les carbonates alcalins, les sulfates alcalins et alcalino-terreux, les phosphates, les borates et les silicates.

Les sels se décomposent sous l'action de la chaleur, suivant deux mécanismes bien distincts. Toutes les fois que la décomposition du sel correspond à un phénomène exothermique, elle s'effectue complètement à une température constante. La réaction n'étant pas réversible, la décomposition est sans limites. Quand les composants tendent à reproduire le composé dont ils dérivent par leur simple contact, cette régénération tendra à limiter la décomposition; il s'établira un état d'équilibre entre ces deux actions inverses, état variable avec la température, la pression et les proportions des corps réagissants.

Donnons quelques exemples de ces deux ordres de phénomènes :

Décompositions sans limites. — Un composé ternaire peut se décomposer avec dégagement de chaleur, bien que sa formation, à partir des éléments, soit

elle-même exothermique. M. Berthelot a montré qu'il en est ainsi, parce que « la décomposition de ces combinaisons n'est pas réciproque avec leur formation » ; ce n'est pas un phénomène réversible. Ainsi l'azotite d'ammoniaque se décompose en donnant de l'eau et de l'azote au lieu de se résoudre en ses éléments.

Développons ce point de vue par l'étude de la décomposition explosive de l'oxalate d'argent :

La formation de l'acide oxalique dissous dégage.......	+ 194,7
La formation de l'oxyde d'argent, à partir des éléments, dégage..	+ 7,0
L'union de l'acide oxalique et de l'oxyde d'argent dégage.	+ 25,8
Total............................	277,5

La décomposition brusque de l'oxalate d'argent, en acide carbonique et argent, dégage x^{Cal}; elle est égale à la différence entre la somme des chaleurs de formation de l'acide carbonique, et de l'eau produite au moment de l'explosion, et la chaleur de formation ci-dessus. On a donc :

$$x = 257 - 227,5 = +29,5.$$

Cette décomposition est, d'après l'heureuse expression de M. Berthelot, une véritable *combustion interne* de l'acide oxalique par l'oxygène de l'oxyde d'argent.

Un sel peut se détruire de plusieurs façons sous l'action de la chaleur. La décomposition bien connue de l'azotate d'ammoniaque, offre un exemple remarquable de ces transformations multiples; la réaction peut s'accomplir de cinq manières différentes :

			Cal.
1°	AzO^6,AzH^3 *fondu*	$= Az^2O^2 + 2H^2O^2$ *gaz.*, dégage.....	+ 25
2°	Id.	$= Az^2 + O^2 + 2H^2O^2$ *gaz*.........	+ 43
3°	Id.	$= Az + AzO^2 + 2H^2O^2$ *gaz*........	+ 0
4°	Id.	$= 1\,^1/_2\,Az + {}^1/_2\,AzO^4 + 2H^2O^2$ *gaz.*	+ 31
5°	Id.	$= AzO^6H$ *gaz.* $+ AzH^3$...........	— 38

La dernière réaction, qui est endothermique, ne se produit d'ordinaire que sur le sel soumis à un échauffement lent. Sous l'effet d'une chaleur brusque, un certain nombre de réactions exothermiques se produisent simultanément. La plus explosive est celle qui correspond au dégagement de chaleur maximum; mais par contre elle exige une température initiale plus élevée (Berthelot). De là, ces différences si grandes dans l'explosion des matières détonantes, selon les procédés mis en œuvre pour provoquer leur decomposition.

Généralement, la vitesse d'une décomposition exothermique s'effectue avec une vitesse constante pour chaque température, et d'autant plus rapide que la température est plus élevée. M. Berthelot a vérifié cette loi pour le formiate de baryte; la vitesse de la réaction est deux fois plus grande à 330 qu'à 250 de-

grés. La décomposition de l'oxalate d'argent, explosive à 120 degrés, s'effectue lentement à 100 degrés; et il est probable que toutes les réactions violentes pourraient devenir progressives à une température suffisamment basse.

La pression résultant de la formation des gaz dans les décompositions sans limites est incapable d'arrêter la réaction, ce qui s'explique par l'absence de toute dissociation. C'est ainsi que dans les expériences de M. Pictet sur la liquéfaction des gaz, l'oxygène dégagé du chlorate de potasse et l'hydrogène provenant de la réaction de l'hydrate de potasse sur le formiate, se sont comprimés par leur propre formation dans un espace clos jusqu'à des pressions de 330 et de 650 atmosphères. Les théories de M. Berthelot ont donc reçu là une éclatante confirmation.

Décompositions limitées. — Quand la décomposition est endothermique et réversible, nous avons vu qu'elle est limitée par la réaction inverse. Les sels anhydres qui, sous l'action de la chaleur, se transforment partiellement en un gaz et un solide, donnent lieu à des systèmes hétérogènes, dans lesquels l'action chimique ne se manifeste qu'à la surface de séparation entre le gaz et le solide. Les *tensions de dissociation* qu'on observe alors suivent les mêmes lois que les tensions des vapeurs saturées en présence d'un excès de liquide.

Rappelons à cet égard les résultats principaux du travail classique de M. Debray sur la tension de dissociation du carbonate de chaux (1) :

En chauffant le carbonate de chaux à des températures diverses comprises entre 350 et 1040 degrés, M. Debray a découvert les lois suivantes : « 1° La tension de dissociation du carbonate de chaux est constante à une température déterminée; 2° cette tension croît avec la température; 3° elle est indépendante de l'état de décomposition du carbonate de chaux. » A une température donnée, on peut déterminer la recombinaison de l'acide carbonique avec la chaux, à l'aide d'une pression supérieure à la tension de dissociation à cette température.

D'après MM. Troost et Hautefeuille, la tension de dissociation des hydrures de palladium est constante à une température donnée. M. Berthelot a démontré l'existence de la même loi pour la combinaison de chlorure cuivreux et d'oxyde de carbone.

Quand on élimine les gaz provenant de la dissociation à mesure qu'ils se dégagent, de manière à les empêcher d'atteindre la tension limite, l'équilibre ne peut s'établir et la décomposition devient totale. On peut rappeler à ce sujet, à quel point la cuisson du calcaire est rendue plus facile par l'introduction de vapeur d'eau dans les fours à chaux. Le carbonate de baryte n'est décomposable, d'après Abich, qu'à la température élevée d'un feu de forge; mais il se transforme au rouge en baryte caustique, quand il est mélangé avec du charbon, ce dernier maintenant autour du carbonate une atmosphère dans laquelle la tension de dissociation du carbonate est constamment nulle (Isambert).

Insistons sur le fait suivant mis en lumière par M. Berthelot : dans les sys-

(1) Cette intéressante question a été traitée dans tous ses détails dans le premier tome de l'*Encyclopédie*. Lire à ce sujet les *Equilibres chimiques* de M. Lemoine, et les *Propriétés générales des corps* de M. Ditte.

tèmes hétérogènes, l'équilibre est indépendant du rapport des volumes ou des poids absolus du composé et de ses produits de transformation. La tension de dissociation n'est pas, en effet, une fonction des poids absolus des deux portions du système ; ce qu'elle exprime, « c'est un rapport constant entre les poids des corps gazeux renfermés dans l'unité de volume de chacune de ces deux portions, de part et d'autre de la surface de séparation ».

2° *Sels hydratés.*

Quand on chauffe un hydrate salin à une température à laquelle le sel cristallise avec un nombre moindre d'équivalents d'eau, la perte de poids correspond à la différence entre les quantités d'eau que renferment les deux hydrates. Si l'on maintient, par exemple, à une température de 20 à 30 degrés le sulfate de manganèse $MnOSO^3,7HO$, il se transforme en $MnOSO^3,4HO$; c'est la composition de l'hydrate qui cristallise au sein de l'eau à cette température.

Les hydrates perdent d'ordinaire toute leur eau à une température voisine de 100 degrés. Il arrive parfois que le dernier équivalent exige pour se dégager une chaleur plus élevée : ainsi le sulfate de cuivre perd 4 équivalents d'eau, et les sulfates de fer et de magnésie en perdent 6, à 100 degrés ; les sulfates monohydratés ainsi obtenus ne deviennent anhydres qu'à des températures respectives de 240, de 210 et de 300 degrés.

Il importe ici de ne pas perdre de vue la distinction que nous avons déjà établie entre l'*eau de cristallisation* et l'*eau basique*. Cette dernière ne peut se dégager sans amener une modification profonde dans la constitution du sel. Ainsi, le phosphate de soude $PhO^5,2NaO,HO + 24\,HO$ perd facilement ses 24 équivalents d'eau de cristallisation à 100 degrés, sans subir de modifications dans ses propriétés chimiques. Mais si on le calcine au rouge sombre, il perd son eau basique et se transforme en pyrophosphate sodique $PhO^5,2NaO$.

On a vu plus haut que les hydrates salins possèdent une tension de dissociation fixe pour chaque température. Quand le sel peut donner naissance à deux hydrates, on observe une seconde tension plus faible dès que la proportion d'eau devient égale ou inférieure à celle de l'hydrate le moins avancé (Debray).

Quelques hydrates fondent dans leur eau de cristallisation quand on les chauffe. Cette *fusion aqueuse* doit être attribuée à la grande solubilité de ces sels dans l'eau ; elle n'a lieu d'ailleurs qu'autant que le sel renferme un grand nombre d'équivalents d'eau de cristallisation. On l'observe surtout avec les sulfates à 7 et 10 équivalents d'eau, les aluns, le phosphate de soude, le borax, etc.

§ 5. — ACTION DE LA LUMIÈRE.

La lumière exerce sur les sels haloïdes d'argent une action réductrice bien connue. Ce sont les rayons les plus réfrangibles qui paraissent surtout effi-

caces; la longueur d'onde de ceux-ci varie selon la nature de l'élément électro-négatif combiné au métal.

La nature de cette réaction est mal connue. On sait qu'il y a séparation d'une certaine dose de l'élément électro-négatif; mais on ignore si le sel se résout en ses éléments, ou s'il y a simplement formation d'un sous-produit condensé, accompagnée du dégagement d'une partie du métalloïde, suivant le mécanisme qui régit la décomposition des carbures sous l'action de l'échauffement ou de l'effluve (Berthelot).

La décomposition est considérablement activée par la présence des matières organiques; l'oxydation corrélative de ces principes fournit alors l'énergie nécessaire à la séparation endothermique des deux éléments. Il y a plus : le sel d'argent impressionné par la lumière pendant un temps assez court pour que sa réduction ne puisse être appréciée à l'œil nu, noircit rapidement dès qu'on le met en contact, dans l'obscurité, avec ces composés. Le travail préliminaire de la lumière, pendant quelques secondes, suffit pour que la réaction se poursuive ensuite en présence de l'*agent révélateur;* ce qui tend à prouver, à notre avis, que le signe thermique du phénomène devient positif par suite de l'entrée en scène de ce réactif auxiliaire.

Il peut arriver que les éléments du sel, déjà partiellement dissocié par un rayon d'une réfrangibilité donnée, se recombinent sous l'action d'un autre rayon moins réfrangible; c'est ce que Herschell a observé pour l'iodure d'argent.

Les sels d'autres métaux (platine, cuivre, etc.) se décomposent d'une façon analogue sous l'action de la lumière. Toutes ces décompositions absorbent une certaine quantité d'énergie, probablement inférieure à celle qui se dissipe dans la formation de ces sels. Mais l'étude des sous-produits qui se forment dans ces réactions n'ayant pu être faite, nous devons nous borner à ces indications sommaires.

Nous nous contenterons de rappeler les expériences récentes sur la réduction du chlorure ferrique sous l'action de la lumière, en présence de l'acide oxalique. Cette réaction, étudiée par MM. Marchand et Jodin, s'effectue conformément à l'équation :

$$2\,Fe^2Cl^3 + C^4H^2O^8 = 4\,FeCl + 2\,HCl + 4\,CO^2.$$

M. Lemoine a entrepris de nouvelles recherches sur cette question. Il a trouvé que, pour une même intensité lumineuse, la vitesse de la décomposition reste constante, et ne se ralentit qu'après le dégagement de la moitié de l'acide carbonique que le mélange peut théoriquement fournir.

La décomposition est activée si les deux réactifs ont été soumis à une insolation préalable avant leur mélange.

La dilution augmente l'action chimique ; la période de ralentissement arrive donc plus vite pour les solutions étendues. Il semble que cet accroissement de vitesse soit dû à la diminution de l'absorption de la lumière par le perchlorure de fer, à mesure qu'il se trouve réparti dans une plus grande masse de liquide.

M. Lemoine a constaté, en effet, qu'une dissolution normale de chlorure ferrique, sous l'épaisseur de 10 millimètres, réduit le dégagement gazeux aux deux dixièmes de sa grandeur primitive.

§ 6. — ACTION DE L'ÉLECTRICITÉ.

Électrolyse des sels ternaires. — Les solutions salines des sels oxygénés sont décomposées par l'électrolyse; le métal se dépose au pôle négatif, et l'acide se porte au pôle positif, autour duquel se dégage en même temps l'oxygène de la base. Le travail chimique nécessaire à l'accomplissement de cette séparation est mesuré par la chaleur dégagée par la combinaison de l'oxygène au métal, augmentée de la chaleur de neutralisation de la base par l'acide étendu. Le phénomène ne tarde pas à se compliquer, par suite de la mise en liberté de l'acide; celui-ci s'électrolyse à son tour, et l'hydrogène se dégage autour du pôle négatif; un partie de ce gaz réduit le sel à l'état métallique.

Les phénomènes sont différents quand le courant traverse la solution d'un sel alcalin, contenu dans les deux branches d'un tube en U dont le fond est garni d'un tampon d'argile : la branche qui communique avec l'électrode négative prend une réaction alcaline très prononcée, celle où plonge l'électrode positive devient fortement acide; il se produit en même temps un dégagement d'hydrogène au pôle négatif et d'oxygène au pôle positif. Il semble de prime abord que le sel électrolysé, le sulfate de soude par exemple, soit séparé en ses deux éléments, l'acide et la base.

En réalité, ce dédoublement n'est qu'apparent. La formation de soude caustique et le dégagement d'hydrogène sont dus à une *réaction secondaire.* Le sodium, mis en liberté à l'électrode négative, se décompose aussitôt, sous l'action de l'eau, en base alcaline et hydrogène. Pour mettre en évidence la mise à nu du sodium, il suffit de remplacer la lame de platine qui forme l'électrode négative par un tube recourbé contenant du mercure; le sodium formé se dissout dans le mercure en formant un amalgame que l'eau n'attaque plus qu'avec lenteur.

Il faut tenir compte de ces actions secondaires quand on veut expliquer les phénomènes qui accompagnent l'électrolyse de certains composés. Citons comme exemple l'électrolyse d'une dissolution d'ammoniaque saturée de sulfate d'ammoniaque. On recueille de l'hydrogène au pôle négatif, et, au pôle positif, de l'azote plus ou moins mélangé à de l'oxygène et à des composés oxygénés de l'azote; la formation des gaz qui se dégagent au pôle positif doit être attribuée à la réaction de l'oxygène, provenant de l'électrolyse du sulfate, sur l'ammoniaque, que contient la solution. M. Hofmann, en soumettant à l'électrolyse une solution saturée de chlorure de sodium additionnée d'ammoniaque, a obtenu, au pôle positif, un volume d'azote trois fois moindre que celui de l'hydrogène dégagé au pôle négatif; ici encore, l'azote est produit par une réaction secondaire (décomposition de l'ammoniaque par le chlore provenant de l'action du courant sur le chlorure de sodium). C'est également à la réaction consécutive

du chlore sur l'ammoniaque qu'est dû le dégagement d'azote observé dans l'électrolyse du chlorhydrate d'ammoniaque.

Les dépôts cristallisés d'oxydes qui se produisent parfois sur l'électrode positive, proviennent encore de réactions secondaires. Quand on fait passer le courant à travers une solution d'azotate d'argent en employant des électrodes d'argent, le pôle positif se recouvre de cristaux de bioxyde d'argent, formés par l'action de l'oxygène mis en liberté pendant l'électrolyse. Le même mécanisme préside au dépôt de peroxyde de plomb qui se produit dans l'électrolyse d'une solution d'acétate de plomb. Au pôle négatif, on observe au contraire des phénomènes de réduction, et même, dans certains cas, la formation d'hydrures métalliques; c'est ce qui arrive quand l'électrode négative est formée d'une lame de palladium.

Électrolyse des sels binaires. Lois de Faraday. — Pour étudier les lois de l'électrolyse des sels binaires, et déterminer les quantités de chacun d'eux décomposées par une même quantité d'électricité, Faraday faisait passer les courant dans un système formé d'un voltamètre et d'un appareil où le sel était maintenu en fusion. Par l'emploi de la voie sèche, il évitait ainsi les perturbations que nous venons de signaler et qui sont dues à l'action de l'eau sur les corps séparés par l'électrolyse. Il interrompait le passage du courant dès qu'il avait obtenu, dans les deux appareils, des quantités d'hydrogène et de métal suffisantes pour permettre des mesures précises. En opérant ainsi sur le chlorure d'étain et le chlorure de plomb fondus, Faraday trouva que le rapport du poids de métal déposé au poids de l'hydrogène dégagé est égal à l'équivalent du métal.

Dans cette première série d'expériences, l'appareil employé pour l'électrolyse du sel fondu se composait d'un tube de verre, garni d'une électrode négative de platine et d'une électrode positive de graphite qui résiste à l'action du chlore. Il les remplaça par des lames du métal dont il voulait décomposer le sel, de manière à permettre au chlore d'attaquer l'électrode positive; il constata ainsi que la perte de poids de la lame positive était exactement compensée par l'augmentation correspondante de la lame négative.

Voici l'énoncé des lois qui résument les recherches de Faraday :

1° Les quantités d'un même électrolyte décomposées en un même temps, dans les divers appareils d'un circuit, sont égales. L'action chimique est par suite identique dans tous les points du circuit.

2° Les quantités d'électrolyte décomposées dans un temps donné sont proportionnelles à l'intensité du courant.

3° Les quantités diverses d'électrolytes différents d'un même circuit décomposées dans un temps donné, sont proportionnelles à leurs équivalents chimiques.

Insistons sur cette troisième loi, à cause de son importance et des discussions auxquelles son interprétation a donné lieu.

Faraday s'était borné à l'examen des chlorures de plomb et d'étain, dont la composition est exprimée par la formule générale RCl. Tous les sels de ce groupe subissent une décomposition analogue ; si on les soumet à l'électrolyse

dans le même circuit que le protochlorure d'étain, on met en liberté un équivalent du métal pour chaque équivalent d'étain déposé dans l'appareil de comparaison.

Il n'en est plus de même quand on opère sur des sels binaires plus complexes tels que : $Cu^2Cl, SnCl^2, BiCl^3, SbCl^3$. D'après les travaux de Matteucci et de Becquerel, quand ces chlorures sont traversés par l'unité d'électricité, il y a un équivalent de chlore mis en liberté au pôle positif, et les quantités de métal qui se sont déposées au pôle négatif sont respectivement égales à :

$$Cu^2, \quad \frac{Sn}{2}, \quad \frac{Bi}{3}, \quad \frac{Sb}{3}.$$

Ainsi, dans l'électrolyse simultanée des chlorures d'argent, d'étain, de plomb et du chlorure cuivrique, les poids des divers métaux séparés au pôle négatif sont proportionnels à leurs équivalents. Le même courant dépose dans un temps donné 107,9 d'argent, 103,5 de plomb, 59 d'étain, 31,75 de cuivre, et dégage 35,5 de chlore pour chaque électrolyte. — Au contraire, dans l'électrolyse du chlorure cuivreux, du chlorure stanneux, du chlorure de bismuth et du chlorure d'antimoine, pour 35,5 de chlore dégagé il se dépose 63,5 de cuivre, 29,5 d'étain, 70 de bismuth, 40 d'antimoine; le protochlorure d'étain, placé dans le circuit comme terme de comparaison, dépose pendant le même temps un équivalent de métal.

Mais il convient d'observer que les formules $Cu^2Cl, SnCl^2, SbCl^3$ représentent des poids moléculaires et non des équivalents. Cette distinction avait déjà été faite par Gay-Lussac au sujet du sulfate d'alumine. Il faisait remarquer que la molécule d'alumine, qui se combine avec 3 équivalents d'acide, ne peut être comparée à celle de la chaux, qui est neutralisée par 1 seul équivalent; c'est pourquoi il représentait l'équivalent de l'alumine par la formule $Al_{\frac{2}{3}}O$; c'est la quantité d'oxyde capable de saturer un équivalent d'acide. — Le poids équivalent du chlorure d'antimoine par rapport au chlorure d'étain SnCl est de même $Sb_{\frac{1}{3}}Cl$; ces deux formules SnCl et $Sb_{\frac{1}{3}}Cl$ sont rigoureusement comparables, elles représentent les quantités d'étain et d'antimoine qui se font équilibre en présence d'une même quantité de chlore. Ce qui achève de le prouver, c'est que, pour décomposer des poids de ces composés correspondant à leurs molécules, il faut autant d'unités d'électricité que ces molécules renferment de fois 35,5 de chlore. Il est donc vrai de dire, avec M. Berthelot, que la loi de Faraday s'exprime d'une façon simple au moyen des équivalents (1).

(1) Lire à ce sujet les *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. IX, pages 142, 176, 264, 321.

§ 7. — ACTION DES MÉTAUX.

Le phénomène de la précipitation d'un grand nombre de solutions salines par les métaux est connu depuis longtemps. Il a exercé de bonne heure la sagacité des chimistes qu'il a mis sur la voie de la découverte des équivalents.

Dans l'action d'un métal sur une dissolution saturée il y a lieu de distinguer l'action chimique et la force électromotrice développée au contact du métal et du liquide. Étudions séparément ces deux phénomènes concomitants.

Soit d'abord la production d'électricité. Plongeons dans une dissolution de sulfate de cuivre une lame de zinc et une lame de platine reliées par des fils à un galvanomètre. La force électromotrice développée au contact du liquide étant plus grande sur le zinc que sur le platine, le courant marchera du premier métal au second dans l'intérieur de la dissolution. Le zinc prendra la tension négative, et cédera son électricité positive au platine et au cuivre dissous ; c'est ce qu'on exprime en disant que le zinc est *électro-positif* par rapport au cuivre et au platine, qui sont eux-mêmes *électro-négatifs* par rapport au zinc.

Dans cette expérience, le cuivre se dépose sur la lame de platine tant que le circuit reste fermé. Mais si l'on vient à ouvrir le circuit, le zinc se recouvre d'un dépôt de cuivre. Dans ce cas encore, il y a production d'électricité ; la lame de zinc et le cuivre précipité prennent des tensions opposées ; mais, comme ces métaux sont en contact, ces tensions s'annulent réciproquement sans pouvoir donner naissance à un courant extérieur. Toutes les fois que l'introduction d'un métal dans une solution saline y détermine un phénomène de déplacement, il y a donc dégagement d'électricité. Il est probable que cette action est due aux impuretés du métal ; la surface de la lame offre une série de points où se développent des forces électromotrices inégales ; ces pôles de nom contraire forment ainsi un couple voltaïque, et une petite quantité du métal dissous se précipite sur la lame ; ce dépôt une fois commencé va sans cesse en s'accroissant, puisqu'il constitue, par rapport au métal précipitant, une surface électro-négative sur laquelle le courant du circuit local tend à fixer le métal de la dissolution.

On expliquait autrefois la précipitation des métaux, dans les dissolutions salines, par le degré inégal de leur affinité pour l'oxygène. Les déterminations calorimétriques nous permettent de remplacer ce vague énoncé par des données numériques précises. Le principe du travail maximum préside en effet à cet ordre de réaction ; elles s'accomplissent toutes dans le sens qui correspond au plus grand dégagement de chaleur. Ces prévisions sont d'ailleurs en harmonie avec celles que l'on peut tirer de la position respective des métaux dans la série électro-chimique ; les forces électromotrices étant proportionnelles, d'après la loi de Joule, aux quantités de chaleur dégagées par les réactions qui leur donnent naissance. Il suffira donc, dans le cas des composés binaires, de consulter les tables des chaleurs de formations (p. 155, 170, 177, etc.), pour reconnaître si un métal peut en déplacer un autre de sa combinaison avec un métalloïde.

Le déplacement réciproque des métaux dans les oxysels peut être prévu, en comparant les nombres obtenus en ajoutant les chaleurs de formation des oxydes aux chaleurs de neutralisation de ces oxydes par les acides étendus.

Soit, par exemple, la précipitation du sulfate de cuivre par le zinc. Mettons en regard les sommes relatives aux chaleurs de formation des sulfates de ces deux métaux :

$CuO + O = CuO$ dégage....................	+ 19,2
$CuO + SO^4H$ *étendu* $= SO^3Cu$ *étendu*, dégage..	+ 9,2
	+ 28,4
$Zn + O = ZnO$ *hydraté*, dégage............	+ 41,8
$ZnO + SO^4$ *étendu* $= SO^4Zn$ *étendu*, dégage...	+ 11,7
	+ 53,5

La formation du sulfate de zinc dégageant plus de chaleur que celle du sulfate de cuivre, il en résulte que le zinc doit précipiter le cuivre de son sulfate.

Cependant l'ordre relatif de ces déplacements peut être interverti, par suite de certaines réactions secondaires qui renversent parfois le rapport des chaleurs dégagées. Rappelons l'exemple déjà cité à propos des amalgames alcalins (p. 101). La formation des sels de potassium l'emporte généralement de $+ 4^{Cal},7$ sur celle des composés correspondants du sodium. Les amalgames de sodium et de potassium font exception à cette règle, l'excès thermique de l'amalgane $Hg^{24}K$ sur l'amalgame $Hg^{12}Na$ étant de $+ 12^{Cal},6$; la chaleur d'oxydation de l'amalgame de sodium l'emporte donc de 8 calories sur celle de l'amalgame de potassium. D'où cette conclusion de M. Berthelot « que les affinités relatives des métaux alcalins libres sont interverties dans leurs amalgames ».

Ainsi se trouve expliqué le fait du déplacement de potassium dans les solutions de potasse par l'amalgame de sodium, déplacement total qui s'accompagne de la formation de l'amalgame défini $Hg^{24}K$.

L'expérience suivante de Foucault offre un exemple encore plus frappant du renversement des affinités. Si l'on plonge dans une dissolution de sulfate de soude une lame de zinc et un tube renfermant du mercure, reliés par un fil en communication avec un galvanomètre, on constate l'existence d'un courant marchant, à l'intérieur du bain, du zinc au mercure. En même temps une faible partie du sulfate de soude est transformée en sulfate de zinc, et le sodium s'amalgame au mercure. Ce déplacement du sodium par le zinc paraît en contradiction avec la théorie électro-chimique, d'après laquelle les éléments sont précipités de leurs sels par les corps simples qui occupent un rang plus élevé dans l'échelle électro-positive. Mais, par suite de la dissolution du sodium dans le mercure, il se forme un amalgame qui est électro-négatif, par rapport au zinc. Les amalgames riches étant plus électro-positifs que le zinc, le déplacement du sodium s'arrête bientôt.

Les solutions des sels alcalins et alcalino-terreux, et de certains métaux tels que le magnésium, l'aluminium, le zinc, le manganèse, le nickel et le cobalt, ne sont pas précipitées par les métaux.

Malaguti a rangé dans le tableau suivant, les sels métalliques d'après l'ordre de leur déplacement par les métaux :

Sels d'étain,		réduits par le fer et le zinc.
— d'antimoine,		
— de bismuth,		
— de plomb,		
— de cuivre,		
— de mercure,	réduits par le fer, le zinc et tous ceux qui précèdent,	
— d'argent,	réduits par le fer, le zinc, le manganèse, le cobalt, et tous ceux qui précèdent l'argent,	
— de platine,		
— d'or,		

§ 8. — DÉCOMPOSITION DES SELS PAR L'EAU.

C'est un fait bien connu que l'eau décompose un certain nombre de sels neutres solides, tels que le sulfate de mercure, l'azotate de bismuth, le chlorure d'antimoine, en formant un sel basique, en même temps qu'une portion de l'acide, primitivement combiné à la base, devient libre et se mêle à l'eau.

M. Ditte a précisé les conditions de cette décomposition. Il a vu que, dans chaque cas, la réaction continue tant qu'on ajoute du sel à l'eau, jusqu'à ce que la proportion d'acide dissous dans l'eau atteigne une certaine valeur limite.

Le sulfate de mercure, en présence de l'eau, se dédouble en sulfate tribasique $SO^3,3\,HgO$ et en acide libre. Mais on peut empêcher cette décomposition en traitant le sel par de l'eau contenant 67 grammes d'acide sulfurique par litre, à la température de 12 degrés. Quand la richesse de la liqueur est inférieure à cette limite, M. Ditte admet que le sous-sulfate formé se dissout dans l'eau acide, dont le titre acidimétrique tend par suite à s'accroître. Au contraire, une liqueur qui renferme plus de 67 grammes d'acide, régénère une certaine quantité de sulfate neutre qui entre en solution, quand on la met en présence d'un excès de sous-sulfate ; de cette manière on finit par arriver encore à une liqueur dont la richesse correspond à la limite de 67 grammes d'acide sulfurique par litre.

M. Ditte a reconnu qu'à mesure qu'on élève la température, la quantité d'acide sulfurique qui correspond à la limite s'accroît. Aussi suffit-il de chauffer légèrement une dissolution limpide de sulfate neutre, dans de l'eau acidulée au 0,067, pour voir apparaître un précipité jaune de sous-sulfate.

Le nitrate de bismuth neutre, $BiO^3,3\,AzO^5,5\,HO$ est décomposé par l'eau à la température ordinaire en nitrate basique, $BiO^3,AzO^5+n HO$ et acide nitrique libre. A mesure qu'on ajoute à la liqueur de nouvelles quantités de sel neutre, la proportion d'acide libre augmente, jusqu'à atteindre un point où le sel neutre n'est plus décomposé. A ce moment, la liqueur renferme 83 grammes d'acide azotique anhydre par litre.

Lorsqu'on introduit un excès de sous-nitrate dans une liqueur titrant moins de 0,083 d'acide, les poids d'acide et d'oxyde dissous sont dans le rapport qu'exige la formule BiO^3,AzO^5. Quand le poids d'acide libre dépasse 83 grammes par litre, l'acide en excès sur cette quantité s'unit au sous-nitrate pour donner du sel neutre qui entre en solution.

Une liqueur au titre normal de 0,083 dissout le sel neutre sans décomposition. Si l'on ajoute de l'eau à cette dissolution, elle précipite du sous-nitrate, et la liqueur revient à son état limite de concentration, tant qu'il reste du sel neutre indécomposé.

Une dissolution limpide du sel neutre dans la liqueur limite, se trouble dès qu'on la chauffe. Ici encore, comme dans le cas du sulfate de mercure, la solution doit renfermer des quantités d'acide croissantes avec la température pour ne pas décomposer le sel neutre.

Le sous-nitrate de bismuth BiO,AzO^3, est lui-même décomposé par l'eau froide en nitrate plus basique. L'action est plus nette à chaud ; la poudre amorphe obtenue par l'action répétée de l'eau bouillante, a pour composition $2\,BiO^3,AzO^5$. Cette décomposition par l'eau à 100 degrés, cesse dès que celle-ci contient $4^{gr},5$ d'acide libre par litre. Dans ce cas encore, on constate l'existence d'une composition limite, au-dessus de laquelle l'action décomposante de la solution s'arrête.

Le protochlorure d'antimoine, mis en présence de l'eau, se décompose en oxychlorure SbO^2Cl et acide chlorhydrique libre, jusqu'à ce que la proportion de ce dernier atteigne 159 grammes par litre; au delà, le chlorure se dissout sans altération. L'oxychlorure est décomposé par l'eau bouillante, qui lui enlève de l'acide chlorhydrique et finit par le transformer en acide antimonieux.

M. Ditte a terminé ce travail d'ensemble, par l'étude de l'action de l'eau sur le sulfate double de potasse et de chaux.

Ce sel double, $2(SO^3,CaO),SO^3KO,3\,HO$, s'obtient en mélangeant une solution concentrée de sulfate de potasse avec du sulfate de chaux en poudre. M. Ditte a reconnu que ce sel est détruit partiellement par l'eau pure, qui lui enlève du sulfate de potasse, mais que cette décomposition s'arrête, dès que l'eau contient 25 grammes de sulfate de potasse par litre. En diluant cette liqueur limite, la décomposition du sel double recommence, tandis que par l'addition de nouvelles quantités de sulfate de potasse, on peut dissoudre une proportion plus forte de sulfate de chaux.

L'addition de quantités progressives de sulfate de potasse à une solution saturée de gypse, a d'abord pour effet de diminuer la solubilité de ce dernier et d'en précipiter une partie. Mais, dès que la proportion de sulfate de potasse dissous dépasse 25 grammes par litre, il se forme du sulfate double, et la solubilité du sulfate de chaux augmente avec la proportion de sulfate de potasse que renferme la liqueur. Ajoutons que la composition de la liqueur limite varie avec la température; c'est là une remarque générale, qui paraît s'appliquer à tous les phénomènes de décomposition de cet ordre.

M. Lechâtelier propose une interprétation différente de ces phénomènes. D'après lui, on peut les expliquer par les lois qui régissent les équilibres dans

les systèmes homogènes liquides, à la condition d'admettre que les composés insolubles sortent du champ de l'action chimique et n'interviennent plus dans l'équilibre définitif.

Soit par exemple le cas du sulfate neutre de mercure. Au contact de l'eau, il se forme une certaine proportion de sulfate tribasique de mercure insoluble, tandis que l'eau retient en dissolution l'acide sulfurique devenu libre, et il se dissout un sulfate de mercure. Mais, d'après M. Lechâtelier, le mercure se dissout à l'état de sulfate monobasique, la solubilité du sel tribasique devant être considérée comme négligeable.

M. Lechâtelier appuie sa manière de voir sur des expériences calorimétriques. Il est, en effet, aisé de distinguer par cette méthode la dissolution de la combinaison chimique, la première absorbant de la chaleur tandis que la seconde en dégage toujours. Or la dissolution du sulfate tribasique de mercure donne lieu à un dégagement de chaleur à peu près indépendant de la concentration de l'acide; on est donc conduit à admettre que, dans ce cas, la dissolution s'accompagne d'une véritable combinaison et que le sel dissous est du sulfate neutre. M. Lechâtelier propose, par suite, la règle suivante : « La quantité d'acide nécessaire pour empêcher la décomposition d'un sel, croît d'abord avec la quantité du sel dissous, mais elle ne croît pas indéfiniment et tend vers une limite fixe. »

Les lois de la dissociation subsistent quand on remplace l'eau par un liquide différent.

Ainsi, l'eau décompose les aiguilles d'oxychlorure de calcium 3 CaO,CaCl, 16 HO, obtenues en mêlant un lait de chaux à une dissolution concentrée et bouillante de chlorure de calcium. Cette décomposition cesse dès que l'eau contient en dissolution 85 grammes de chlorure de calcium par litre; les liqueurs plus riches transforment la chaux en oxychlorure jusqu'à ce qu'elles soient revenues au titre normal de 0,085 de chlorure.

L'alcool se comporte d'une façon toute pareille. Il décompose l'oxychlorure tant qu'il ne renferme pas 130 grammes de chlorure de calcium par litre. Les dissolutions alcooliques de chlorure de calcium saturées à 17 degrés, dissolvent de la chaux jusqu'à ce qu'elles ne contiennent plus que 130 grammes de chlorure. Enfin, quand on ajoute de l'alcool à la liqueur normale, saturée d'oxychlorure, il se produit une décomposition du sel double, décomposition telle que la liqueur étendue reprenne le titre normal. Ainsi l'équilibre entre la chaux, l'alcool et l'oxychlorure, ne peut subsister que dans une liqueur renfermant 130 grammes de chlorure de calcium par litre.

On observe les mêmes phénomènes avec l'alcool amylique, l'alcool propylique, l'éther, etc. Avec l'alcool amylique, la concentration limite correspond à une richesse de 48 grammes de chlorure par litre d'alcool.

Certains sels que l'eau ne décompose pas, même à l'ébullition, sous la pression atmosphérique se transforment en sels basiques quand on chauffe leur dissolution, en tubes scellés, à haute température. C'est ainsi que le sulfate de cuivre neutre, chauffé à 250 degrés, donne un sulfate quadribasique $SO^3 4 CuO +$

5HO, identique à la *brochantite* naturelle. La synthèse de certains carbonates, tels que l'*azurite*, et de quelques phosphates basiques, tels que la *libéthénite* se réalise dans les mêmes conditions.

Enfin, quelques sels formés par l'union des acides faibles avec les alcalis subissent une décomposition différente ; il se précipite un sel acide, tandis qu'une partie de la base reste dissoute. Ce phénomène remarquable a été observé pour la première fois par M. Chevreul, à propos des savons. Cette instabilité est due à la petitesse de la chaleur de formation des margarates et des stéarates alcalins, ainsi que l'a constaté M. Berthelot, l'énergie des acides gras diminuant à mesure que leur équivalent s'élève.

CHAPITRE II

DISSOLUTIONS SALINES.

§ 1er. — OBSERVATIONS PRÉLIMINAIRES.

Les phénomènes de la dissolution ont donné lieu aux théories les plus diverses et les plus contradictoires.

On les a longtemps considérés comme purement mécaniques, et cette doctrine a régné dans la science jusqu'au temps de Lavoisier. « Les uns, dit Chaptal dans ses *Éléments de chimie* (t. I, p. 40), ont supposé des étuis dans le dissolvant, des pointes dans le corps dissous. Newton admet des pores dans l'eau, dans lesquels ces sels vont se nicher, et explique ainsi pourquoi l'eau n'augmente pas de volume en proportion du corps dissous. Gassendi suppose des pores de diverses formes pour concevoir comment l'eau saturée d'un sel peut en dissoudre d'autres d'une nouvelle espèce. »

A partir de Lavoisier, les chimistes se sont rangés à l'opinion qui envisage la dissolution comme une véritable combinaison chimique.

Gay-Lussac a considéré, à son tour, la dissolution comme un phénomène physique analogue aux phénomènes de fusion et de vaporisation. Dans son premier mémoire, il avait admis, avec Lavoisier, qu'un sel fusible à 100 degrés se mêlerait à cette température en toutes proportions avec l'eau. De nouvelles expériences l'amenèrent plus tard à combattre la doctrine qu'il avait d'abord adoptée. Après avoir reconnu qu'aucun sel soluble dans l'eau n'est fusible au-dessous de la température d'ébullition de ce liquide, il constata que le coefficient de solubilité dans l'alcool de certains corps organiques, fusibles à basse température, ne varie pas quand ceux-ci changent d'état moléculaire. « Parmi les corps inflammables, la cétine, la paraffine, les acides gras solides, ne présentent aucune anomalie dans leur solubilité dans l'alcool, en passant de l'état solide à l'état liquide. La progression à mesure que la température s'élève, est parfaitement continue et régulière. » (Voy. p. 330).

Les expériences de Gérardin sur la solubilité des corps dans le bichlorure d'étain et l'alcool amylique ont confirmé la justesse de l'opinion de Gay-Lussac. Réciproquement, le point de fusion du soufre et du phosphore n'est pas modifié par la présence d'un dissolvant.

L'opinion la plus vraisemblable, dans l'état actuel de la science, est celle qui consiste à envisager la dissolution comme intermédiaire entre le mélange et la combinaison proprement dite. « Elle est caractérisée par cette circonstance qu'il

existe un rapport constant et défini pour chaque température entre le poids du corps dissous et celui du dissolvant (coefficient de solubilité). Ce rapport n'est pas modifié d'une manière appréciable par la présence d'une petite quantité d'un sel étranger, dénué d'action chimique par le sel dissous. Le coefficient de solubilité change avec la température; il croît généralement, à mesure que celle-ci s'élève (1). »

Cette doctrine sera exposée avec détail, à la fin de ce chapitre, dans un paragraphe spécial (§ 13, p. 292). Comme elle repose sur l'ensemble des recherches d'ordre physique et calorimétrique, entreprises dans ces dernières années sur les solutions salines, on a pensé qu'elle serait plus intelligible si on la faisait précéder d'un résumé complet du vaste système d'expériences qui lui sert de base.

§ 2. — SOLUBILITÉ DES SELS.

Expériences de Gay-Lussac. — C'est à Gay-Lussac qu'on doit les premières déterminations précises sur la solubilité des sels.

Il a d'abord cherché à réaliser les conditions capables de fournir une dissolution saturée d'un sel à une température donnée. Ce résultat a été obtenu par les deux procédés suivants : « En faisant chauffer l'eau avec le sel, et la laissant refroidir jusqu'à la température pour laquelle on cherche la solubilité; ou bien en mettant dans de l'eau froide un grand excès de sel et en élevant graduellement la température... L'eau, pour une température déterminée, parvient au même degré de saturation, soit en laissant précipiter par le refroidissement l'excès du sel qu'elle tient en dissolution, soit en dissolvant le même sel, pourvu qu'elle reste en contact avec lui pendant un temps suffisant. »

Dans l'une et l'autre méthode, Gay-Lussac maintenait la température finale pendant deux heures, en ayant soin de remuer fréquemment le ballon contenant la dissolution. De cette façon, les résultats obtenus étaient parfaitement concordants.

C'est au cours de ces recherches que l'illustre chimiste fut amené à faire, sur la saturation des dissolutions de sulfate et de carbonate de soude, les curieuses observations que nous rapportons plus loin (p. 234).

Après avoir préparé, par une des méthodes que l'on vient d'indiquer, une dissolution saturée d'un sel, Gay-Lussac en introduisait une portion pesée dans un matras à long col; puis, saisissant le col du matras par une pince, il le maintenait incliné à 45 degrés au-dessus d'un fourneau, en agitant continuellement, afin d'empêcher les soubresauts. Quand la masse était desséchée, il la chauffait graduellement jusque vers le rouge, puis expulsait les dernières traces de vapeur à l'aide d'un soufflet. La perte de poids correspond à l'eau évaporée.

Gay-Lussac a ainsi obtenu une série de nombres représentant les solubilités de divers sels à des températures convenablement espacées.

Pour connaître les solubilités à toutes les températures intermédiaires, il a

(1) Berthelot, *Essai de mécanique chimique*, t. II, p. 160.

construit des courbes en prenant pour abscisses les températures et pour ordonnées les quantités de sel dissoutes par 100 parties d'eau.

Ces courbes se trouvent reproduites dans la planche II. Les solubilités des chlorures de potassium et de sodium ainsi que du sulfate de potasse et du sulfate de magnésie, sont représentées par des lignes droites ; elles croissent proportionnellement à la température. La solubilité du chlorure de sodium est presque indépendante de la température ; la ligne de solubilité du sulfate de soude anhydre est formée par deux branches convexes vers l'axe des abscisses, ayant un point de rebroussement correspondant à peu près à la température de 33 degrés. Les ordonnées des lignes de solubilités du sulfate de soude cristallisé, du nitrate de baryte, du nitrate de potasse et du chlorate de potasse, étant très considérables, on n'a pu en représenter qu'une petite portion.

Formule de M. Nordenskjold. — D'après M. Nordenskjold, si Gay-Lussac n'a pu réussir à représenter les solubilités des sels par des formules, c'est parce qu'il opérait sur des mélanges d'hydrates, provenant des quantités variables d'eau de cristallisation que renferment certains sels tels que le sulfate de soude, à des températures diverses.

Le savant suédois propose la formule suivante :

$$\frac{ds}{3} = f(t)\,dt,$$

s étant la solubilité du sel à la température t.

Si $f(t)$ est une constante, on a :

$$\text{Log.}\, s = a + bt,$$

formule qui exprime d'une façon assez approchée les résultats de l'expérience. Elle devient d'une exactitude parfaite quand on y introduit trois indéterminées, sous la forme :

$$\text{Log.}\, s = a + bt + ct^2.$$

Expériences de M. Etard. — M. Etard a proposé de substituer aux courbes de Gay-Lussac, donnant la quantité de sel qui peut se dissoudre dans 100 parties d'eau, d'autres courbes de solubilité exprimant la quantité de sel anhydre contenue dans 100 parties en poids de la solution. On a ainsi, pour chaque température, la composition centésimale de la liqueur.

Il résulte d'un grand nombre de mesures effectuées par M. Etard sur les chlorures, bromures et iodures métalliques, que la solubilité d'un sel, dans un certain intervalle de température, est toujours représentée par une droite plus ou moins inclinée sur l'axe des températures. La température s'élevant, il se produit une inflexion ; puis la solubilité redevient proportionnelle à la température, et on obtient de nouveau une droite dont le coefficient angulaire diffère de celui de la première. Dans quelques cas, on observe encore une seconde

COURBES DE SOLUBILITÉ DES SELS, d'après GAY-LUSSAC.

Sulfate de soude cristallisé

Chlorure de Baryum cristallisé

Sulfate de Magnésie anhydre

Chlorure de Baryum anhydre

Chlorure de Potassium

Chlorure de Sodium

Sulfate de soude anhydre

Azotate de Potasse

Chlorate de potasse

Azotate de Baryte

Sulfate de Potasse

Page 230

perturbation. D'après M. Etard, il faut attribuer ces perturbations à des changements dans l'hydratation du sel dissous. Ainsi, la droite de solubilité du chlorure de sodium s'infléchit entre zéro et —20 degrés; or l'hydrate de chlorure de sodium $NaCl + 2H^2O^2$ se forme précisément vers —10 degrés.

Dans une même famille de métaux combinés aux éléments halogènes, l'aspect des courbes est presque identique.

Solubilité des sels dans l'alcool mélangé d'eau. — Gérardin a déterminé la solubilité de divers sels dans les mélanges d'alcool et d'eau.

Il a trouvé les résultats suivants, pour les sels dont la solubilité dans l'eau est sensiblement voisine d'une ligne droite (chlorure de sodium, azotate de plomb, chlorhydrate d'ammoniaque, sulfate de potasse) :

1° Leur ligne de solubilité dans un mélange d'eau et d'alcool, en proportion quelconque, est toujours une ligne droite.

2° Le coefficient angulaire de ces lignes diminue, à mesure que la proportion d'eau dans le mélange est moins considérable.

3° La solubilité de ces sels n'est pas proportionnelle à la quantité d'eau contenue dans le mélange.

Les sels insolubles dans l'alcool et dont la ligne de solubilité dans l'eau est représentée par une courbe (chlorate de potasse, azotate de potasse), présentent une solubilité décroissante dans les mélanges d'eau et d'alcool, à mesure que la proportion d'eau dans le mélange diminue. Leur solubilité n'est pas proportionnelle à la quantité d'eau que renferme le mélange.

Pour certains sels solubles dans l'alcool, tels que l'iodure de potassium, le chlorure de strontium, l'acétate de potasse, M. Girardin a constaté que la solubilité dans le mélange alcoolique est proportionnelle à leur solubilité dans l'eau. Mais ce n'est pas là une propriété générale.

Influence d'un second sel dissous. — Quand une dissolution est saturée d'un sel, on constate qu'elle n'a pas cependant perdu le pouvoir de dissoudre un sel d'une autre espèce. Il y a plus : la liqueur qui contient ainsi deux sels en dissolution peut, dans la plupart des cas, dissoudre une nouvelle proportion du premier sel. On peut citer à cet égard l'exemple suivant. Si l'on agite, avec un excès d'azotate de potasse, une dissolution saturée de chlorhydrate d'ammoniaque contenant 100 grammes de celui-ci, on trouve que les quantités respectives de sels dissous sont :

	gr.
Sel ammoniac........	37,98
Azotate de potasse....	37,68

En agitant avec un excès de sel ammoniac une dissolution saturée d'azotate de potasse renfermant la même quantité d'eau, on trouve qu'elle contient :

	gr.
Sel ammoniac........	44,33
Azotate de potasse....	30,56

100 grammes d'eau, abandonnés au contact d'un mélange des deux sels en excès, en dissolvent :

	gr.
Sel ammoniac........	39,84
Azotate de potasse....	38,62

Les poids des deux sels dissous dans ces trois expériences ne concordent pas, ce qui tient sans doute au partage inégal des acides et des bases dans les conditions différentes de ces trois expériences.

Quand on fait dissoudre deux sels ayant un principe commun, l'acide ou la base, les résultats sont variables. Tantôt la solubilité des sels s'accroît, tantôt elle décroît, ainsi qu'il résulte des expériences de Karsten et de Pfaff.

C. de Hauer a signalé à cet égard un phénomène curieux. Un sel ne peut se dissoudre en proportions appréciables dans une liqueur déjà saturée d'un sel isomorphe. De deux sels isomorphes, c'est le plus soluble qui déplace l'autre de ses dissolutions; ce déplacement est d'autant plus complet, que la différence des solubilités est plus grande. Ainsi le chromate de potasse, étant 4 fois plus soluble que le sulfate, se dissoudra dans l'eau saturée de sulfate de potasse, et ce dernier sera complètement précipité.

Rudorff a fait une étude approfondie de la solubilité des mélanges de sels d'une même base ou d'un même acide. Ces mélanges peuvent se diviser en deux groupes. Ceux du premier groupe sont caractérisés par ce fait que leur solution, préparée à chaud et refroidie, ne dissout plus de nouvelles quantités de l'un ou de l'autre des deux sels. Signalons parmi les mélanges de cette catégorie les couples suivants :

Chlorure d'ammonium et nitrate d'ammoniaque.
Chlorure de potassium et chlorure d'ammonium.
Chlorure de potassium et chlorure de sodium.
Chlorure de sodium et chlorure d'ammonium.
Nitrate d'ammoniaque et nitrate de soude.
Nitrate de potasse et chlorure de potassium.
Sulfate de soude et sulfate de cuivre.
Chlorure de sodium et protochlorure de cuivre.

Si, au contraire, on prépare une dissolution saturée à froid du mélange de deux sels du second groupe (en chauffant un poids d'eau connu avec une quantité suffisante du mélange pour que le refroidissement donne un dépôt de sel mixte), et qu'on la chauffe en présence de l'un des deux sels, la composition de la solution refroidie n'est plus la même. Une certaine quantité du nouveau sel est entrée en dissolution, et cela en quantité d'autant plus grande qu'on en a employé un excès plus considérable, tandis qu'une partie de l'autre sel s'est précipitée. Ainsi 10 grammes d'une dissolution initiale, obtenue en traitant à chaud 30 grammes de sulfate de potasse et 80 grammes de sulfate d'ammoniaque, renfermaient :

$0^{gr},339$ sulfate de potasse et $3^{gr},797$ sulfate d'ammoniaque $= 4^{gr},196$.

Dans six expériences successives, on mit cette liqueur chauffée en contact avec 2, 3, 4 grammes de sulfate de potasse et 2, 4, 5 grammes de sulfate d'ammoniaque. Après refroidissement à 19 degrés, on analysa les dissolutions et on trouva :

	gr.			gr.		gr.
1°	0,440	sulfate de potasse	+	3,552	sulfate d'ammoniaque	= 3,962
2°	0,476	—	+	3,361	—	= 3,837
3°	0,494	—	+	3,326	—	= 3,820
4°	0,263	—	+	3,888	—	= 4,151
5°	0,205	—	+	4,080	—	= 4,285
6°	0,177	—	+	4,115	—	= 4,292

Rudorff a observé que les quantités relatives de sels dissous varient avec les proportions du mélange initial. Voici les couples étudiés par l'auteur qui présentent des phénomènes analogues :

Nitrate de potasse et nitrate d'ammoniaque.
Nitrate de baryte et nitrate de plomb.
Nitrate de strontiane et nitrate de plomb.
Sulfate de cuivre et sulfate de fer.
Sulfate de magnésie et sulfate de zinc.

§ 3. — PARTAGE D'UN SEL ENTRE DEUX DISSOLVANTS.

MM. Berthelot et Jungfleisch ont déterminé les proportions relatives de diverses substances dissoutes par deux liquides non miscibles l'un à l'autre.

Ils ont étudié les onze systèmes suivants : iode et brome en présence de l'eau et du sulfure de carbone ; acides succinique, malique, lactique, oxalique, acétique, benzoïque, sulfurique, chlorhydrique et ammoniaque en présence de l'eau et de l'éther.

Dans tous les cas examinés, on constate l'existence d'un *coefficient de partage*. En d'autres termes, le corps mis en présence de deux dissolvants, dans chacun desquels il est soluble séparément, se partage toujours entre les deux dissolvants. « Les quantités dissoutes par un même volume des deux liqueurs sont entre elles dans un rapport simple. »

La température ne modifie que très lentement la valeur du coefficient de partage. La variation de ce coefficient suit une progression plus lente que la concentration des dissolvants.

M. Berthelot envisage ce phénomène comme un cas particulier du principe des « surfaces de séparation ». Pour que l'équilibre existe entre les deux couches de liquide, il suffit qu'il ait lieu à leur surface de contact. Il ne sera pas détruit par l'augmentation de volume de l'un des deux liquides en proportion quelconque, pourvu que son état de saturation reste invariable.

Le coefficient de partage varie, comme on vient de le dire, avec la concentration; à mesure que la dilution augmente, il paraît tendre vers une certaine limite. Pour les liqueurs d'une concentration croissante, on constate de même

l'existence d'une seconde limite, différente du rapport de solubilité du corps dans les deux liquides séparés. Quand la substance est indéfiniment soluble dans le premier des dissolvants, et qu'elle ne possède qu'une solubilité limitée dans l'autre, le coefficient de partage demeure fini, bien que le rapport des solubilités envisagées séparément soit infini.

Enfin M. Berthelot a reconnu que « deux corps, étant mis en présence simultanément de deux dissolvants, se partagent entre eux comme si chacun des corps agissait séparément ».

§ 4. — SURSATURATION.

On a vu que la plupart des sels sont plus solubles dans l'eau à chaud qu'à froid, et que les dissolutions saturées bouillantes, soumises au refroidissement, abandonnent une cristallisation plus ou moins considérable du sel dissous. Il n'en est pas toujours ainsi. On a remarqué depuis longtemps qu'une dissolution de sulfate de soude, saturée à l'ébullition, ne dépose pas de cristaux quand on la laisse refroidir en vase clos, bien qu'elle retienne en dissolution une quantité de sulfate de soude bien supérieure à celle qu'elle serait capable d'en dissoudre à cette température. C'est à ce curieux phénomène qu'on a donné le nom de *sursaturation*.

Gay-Lussac, au cours de son mémorable travail sur la solubilité des sels dans l'eau, a traité cette question avec sa supériorité habituelle. « La saturation dans une dissolution saline de température invariable est le terme auquel le dissolvant, toujours en contact avec le sel, ne peut plus ni en prendre ni en abandonner aucune portion. D'après cette définition, toute dissolution saline pouvant abandonner du sel, sans que sa température change, est nécessairement sursaturée. Je vais montrer qu'en général la sursaturation n'est point un terme fini, et que la cause qui la produit est la même que celle qui retient l'eau liquide au-dessous de la température de sa congélation. » L'illustre chimiste rappelle, à ce sujet, les phénomènes bien connus du retard de la congélation et de l'ébullition de l'eau, phénomènes qui ne paraissent dépendre que de l'*inertie des molécules* et qu'on peut prévenir par des causes étrangères à l'affinité, telles que l'agitation, l'emploi de vase de métal, etc. L'intensité des effets de ce genre n'est d'ailleurs jamais constante, parce que « l'inertie des molécules étant, en général, une force très faible et qui cède au plus léger effort, on n'est jamais sûr de parvenir au terme où cette intensité serait à son maximum ».

Gay-Lussac attribue les effets de la sursaturation à une inertie du même ordre, c'est-à-dire à une résistance au changement d'état ou d'équilibre. Prenant comme exemple les solutions sursaturées de carbonate de soude, il s'exprime en ces termes : « Une dissolution saturée de ce sel cristallise, comme l'eau restée liquide au-dessous de son point de congélation, soit par l'agitation, soit par l'immersion d'un cristal de carbonate de soude ou d'un corps étranger. De même encore que pour l'eau, on ne peut assigner le terme auquel la sursaturation s'arrête : ce terme, dans chaque expérience, est tout à fait accidentel ; il dépend de la nature du vase, de son poli, de sa propriété

conductrice, de l'agitation de l'air. Or, puisqu'on détermine la cristallisation dans une solution sursaturée de carbonate de soude par une légère agitation, il faut que la sursaturation dépende non de l'affinité, mais d'une force purement mécanique, car le mouvement ne peut par lui-même produire des effets chimiques... La sursaturation ne paraît pas dépendre de l'affinité du sel pour son dissolvant, car il s'en faut de beaucoup qu'elle lui soit proportionnelle. C'est encore une preuve qu'elle est due à une disposition particulière des molécules salines, en vertu de laquelle elles résistent plus ou moins à leur changement d'état. »

La théorie de Gay-Lussac contenait une part de vérité. L'*inertie*, invoquée par lui, rend compte du retard de la cristallisation dans certaines limites de température. Mais à côté de cette classe de phénomènes, il en est une autre, découverte par Gay-Lussac, et pour laquelle il n'a proposé aucune explication. Voici le fait dont il s'agit : Quand on renferme dans un tube scellé une dissolution saturée bouillante de sulfate de soude, elle ne cristallise pas après refroidissement, même par une agitation énergique; mais il suffit de briser l'extrémité effilée du tube pour que la cristallisation se produise aussitôt.

C'est cette expérience qui a servi de point de départ aux travaux de Lœwel.

Expériences de Lœwel.

Plusieurs tubes scellés, contenant chacun 30 grammes de sulfate de soude et 15 grammes d'eau, ont été plongés dans l'eau bouillante jusqu'à dissolution complète du sel, puis soumis au refroidissement. Ils n'ont pas fourni le moindre indice de cristallisation, même après avoir été agités vivement. Par un froid de + 6 à 7 degrés, ils ont donné une cristallisation peu abondante, et, chose curieuse, les cristaux se sont redissous par des agitations fréquentes, quand les tubes sont revenus à la température de 20 degrés. En rompant l'extrémité effilée des tubes, il n'y eut pas cristallisation subite; mais leur contenu, versé dans des capsules, se prit immédiatement en masse. Enfin, les cristaux qui étaient restés dans les tubes, soumis à un refroidissement préalable, devenaient opaques dès qu'on les touchait avec une baguette de verre; le contact de l'air suffisait même d'ordinaire pour amener rapidement cette opacité des cristaux. Ces cristaux, qui cristallisent spontanément dans les tubes soumis au froid, contiennent 7 équivalents d'eau, tandis que le sel provenant de la prise en masse des liqueurs sursaturées au contact de l'air, est du sulfate de soude normal à 10 équivalents d'eau.

Ainsi, les solutions de sulfate de soude, renfermées en vase clos, présentent une grande stabilité; leur état de sursaturation ne cesse ni par l'agitation, ni par les aspérités des vases, ni par les corps inertes qu'on a pu y introduire avant leur refroidissement (fragments de verre ou de bois, fils de platine, etc.).

Un froid suffisant y détermine un dépôt de cristaux à 7 équivalents d'eau, sans que pour cela la sursaturation cesse. Sous l'action d'un mélange réfrigérant, la liqueur abandonne toutefois des cristaux à 10 Aq., et les cristaux à 7 Aq. d'abord déposés deviennent opaques, par suite d'une transformation

moléculaire. En refroidissant à zéro des solutions sursaturées renfermant des proportions diverses d'eau et de sulfate de soude, Lœwel a trouvé que les eaux mères contenaient une même quantité de sel anhydre. Ces dissolutions présentent donc des termes fixes de saturation pour une température déterminée, mais la saturation n'existe que pour le sel à 7 Aq. Par rapport au sel à 10 Aq., l'eau mère reste toujours sursaturée; après avoir abandonné des cristaux à 7 Aq., l'eau mère se prend toujours en une masse cristalline de sel à 10 équivalents d'eau quand on la verse dans une capsule.

Il est probable, d'après tous ces faits, que le sel de Glauber, en dissolution sursaturée, subit une modification dans sa constitution moléculaire; il passe à l'état de sel à + 7 Aq., modification sous laquelle il est beaucoup plus soluble. Il convient d'ajouter que, d'après les observations de Lœwel, le sulfate à 7 équivalents d'eau présente, bien qu'à un moindre degré, les phénomènes de la sursaturation; une dissolution saturée bouillante ne commence en effet à déposer de cristaux de cette modification que vers + 12 degrés, tandis que la cristallisation commence à + 19 degrés en présence d'un petit excès de sel déshydraté. Dans ce cas encore, il y a retard dans la cristallisation.

Lœwel a cherché à déterminer, par des expériences variées, quelle pouvait être la cause de la prise en masse d'une solution sursaturée au moment où elle arrive en contact avec l'air atmosphérique. En touchant le liquide renfermé dans une fiole bouchée, avec une baguette de verre ou de métal, la cristallisation s'opère rapidement autour de la tige avec un dégagement de chaleur considérable, qui ne dépasse pas toutefois 32 degrés. La dissolution versée bouillante dans une capsule qu'on recouvre aussitôt d'une cloche de verre, ne cristallise pas par le refroidissement; mais il suffit de soulever doucement la cloche pour que le liquide se prenne en masse au bout d'un instant. On observe un phénomène identique, en recouvrant d'un verre de montre l'orifice du ballon contenant une dissolution bouillante de sulfate de soude; le liquide refroidi peut rester pendant plusieurs semaines sans cristalliser; mais, dès qu'on découvre le ballon, la liqueur se prend en une masse cristallisée de sel de Glauber.

Lœwel a encore constaté que la rapidité de la prise en masse est proportionnelle au diamètre du tube ou du col de ballon où l'on enferme les solutions sursaturées. Enfin, il suffit de chauffer à 36 ou 40 degrés une baguette de verre, avant de l'amener au contact de la liqueur, pour que celle-ci ne cristallise plus. L'auteur en conclut avec raison que ce n'est pas à une action mécanique qu'est due la cristallisation subite du sel à 10 Aq.; mais la cause véritable du phénomène lui échappe. Après une analyse aussi sagace des conditions de la cristallisation, il retombe aussitôt dans les considérations métaphysiques et l'attribue « à une de ces actions mystérieuses de contact, appelées actions catalytiques par M. Berzelius et dont la science n'a pas donné d'explication satisfaisante ».

Il ajoute plus loin, au sujet de l'action des baguettes, qui, suivant qu'elles ont été chauffées ou non, peuvent se montrer actives ou inactives : « Cette action est l'effet d'une propriété particulière dont le calorique peut les priver, et que le contact de l'air peut leur rendre. »

Lœwel a encore très bien vu que le contact prolongé de l'eau peut priver les baguettes de leur propriété de déterminer la cristallisation, et cette constata-

tion l'a conduit à vérifier que l'eau est incapable de produire ce phénomène. L'alcool froid a amené la prise en masse du liquide, mais il a suffi d'une température de 36 à 40 degrés pour lui faire perdre cette propriété.

L'auteur a repris plus tard ses expériences pour répondre à une objection de M. Goskynski qui attribuait la cristallisation à l'action de l'air atmosphérique, qui agirait en s'emparant de l'humidité des couches superficielles de la liqueur. Il a fait barboter, dans des fioles contenant une dissolution sursaturée de sulfate de soude, de l'air, ou provenant directement de l'atmosphère, ou saturé d'humidité, ou bien encore complètement desséché.

Avec l'air atmosphérique ordinaire, la rapidité de la prise en masse était proportionnelle à la vitesse du courant. En employant de l'air saturé d'humidité par un barbotage dans des flacons pleins d'eau, la cristallisation ne s'effectuait qu'après un temps considérable. Enfin, avec l'air desséché par de l'acide sulfurique à 66 degrés, il fallait un passage d'une durée assez longue pour déterminer la prise en masse des dissolutions.

Cette différence d'action aurait dû, semble-t-il, suggérer à l'auteur l'idée que la cristallisation était déterminée par quelques particules solides flottant d'ordinaire dans l'atmosphère et qui étaient retenues par l'eau ou l'acide des vases barboteurs. Mais par suite de cette tendance de l'esprit à multiplier les causes et à créer sans cesse de nouvelles entités, cette notion si simple lui échappe. « L'air atmosphérique, dit-il en terminant, tout en conservant son état hygrométrique quel qu'il fût, a donc toujours perdu une partie notable de son pouvoir catalytique en passant par les tubes et les flacons vides de l'appareil... Son frottement contre les parois des appareils, contre la potasse ou l'acide sulfurique, et surtout contre l'eau, paraît être la principale cause de cette perte. »

Si Lœwel a eu le mérite d'étudier la cristallisation des solutions sursaturées dans les conditions les plus variées, la cause du phénomène lui est donc restée inconnue. C'est aux beaux travaux de M. Violette et surtout de M. Gernez, que nous sommes redevables d'avoir dissipé l'obscurité qui enveloppait cette question.

Expériences de M. Gernez.

Les premières recherches de M. Gernez ont porté sur les dissolutions de sulfate de soude.

La cristallisation de ces solutions finit toujours par se produire, quand on les abandonne, à l'air libre, dans des ballons dont le col est maintenu vertical; elle a lieu après un temps d'autant plus long que le col est plus étroit, et elle part invariablement d'un point situé dans la projection horizontale de l'orifice. En inclinant le col du ballon quand il est encore chaud, il n'y a pas de cristallisation; on obtient le même résultat négatif, en laissant rentrer dans le ballon de l'air qui a traversé un tampon de coton ou d'amiante. Enfin, il suffit d'amener la dissolution sursaturée au contact de la poussière qui se dépose spontanément sur les vases pour en déterminer aussitôt la solidification. De cet ensemble d'expé-

riences, M. Gernez conclut que « *la cristallisation de la solution sursaturée de sulfate de soude, est déterminée par la chute d'un corps solide* ».

Une seconde série d'expériences a démontré que le *corps qui détermine la cristallisation est soluble dans l'eau.* En effet, il suffit de laver à l'eau les corps et les poussières qui déterminent la cristallisation de la liqueur, pour les rendre inactifs. L'air qui a barboté dans l'eau distillée, a perdu la propriété de faire prendre en masse les dissolutions sursaturées. En recouvrant la dissolution de sulfate de soude d'une couche d'eau distillée, la cristallisation n'a plus lieu quand on y enfonce une baguette, à moins que celle-ci ne soit recouverte d'une couche épaisse de sel que l'eau pure n'a pas le temps de dissoudre entièrement, avant qu'elle arrive au contact de la liqueur sursaturée.

Enfin, l'air qui détermine la cristallisation contient du sulfate de soude; M. Gernez l'a démontré en analysant l'eau dans laquelle il avait fait barboter un volume considérable d'air, ainsi que les eaux de lavage des poussières atmosphériques.

Pour s'assurer que le sulfate de soude possède seul la propriété de déterminer la cristallisation de ses propres solutions, M. Gernez a essayé l'action de 220 substances; de ce nombre, 39 ont déterminé la cristallisation. Parmi ces substances actives, 18 étaient insolubles; après une série de lavages à l'eau distillée elles sont devenues inactives. Les 21 substances solubles, soumises à une purification convenable, ont perdu de même leur activité.

M. Gernez a répété ces expériences sur l'acétate de soude, le carbonate de soude, le sulfate de magnésie et l'alun de potasse. Ces dissolutions sursaturées ne se prennent en masse, ni par l'action de l'air purifié, ni par le contact d'un corps étranger. Toutes les fois qu'elles cristallisent au contact d'un sel différent, cela tient à ce que celui-ci retient un peu de la matière dissoute; il suffit d'éliminer cette impureté pour le rendre inactif.

L'auteur a constaté qu'un grand nombre de sels peuvent être obtenus à l'état de sursaturation. De ce nombre sont : le phosphate de soude, le borate de soude, l'hyposulfite de soude, l'azotate d'ammoniaque, l'oxalate d'ammoniaque, le phosphate d'ammoniaque, l'alun ammoniacal, le sulfate de protoxyde de fer, le sulfate de zinc, le sulfate de cuivre, l'acide citrique, le tartrate double de potasse et de soude, etc.

Toutes ces dissolutions cristallisent immédiatement au contact d'une parcelle de la matière dissoute, le plus souvent avec un dégagement de chaleur considérable. Conformément aux observations de Lœwel, ces dissolutions sursaturées peuvent abandonner, à la température ordinaire, des cristaux d'un sel moins hydraté. Ce fait a été constaté par M. Gernez, pour les solutions de borate et de phosphate de soude, d'alun ammoniacal, de sulfate de fer et de sulfate de zinc (1).

(1) On peut citer encore à ce sujet le phénomène récemment observé par MM. Parmentier et Amat sur les solutions saturées d'hyposulfite de soude. Ces dissolutions refroidies dans un mélange réfrigérant, à l'abri de l'air, donnent de fines aiguilles d'une modification dimorphe de l'hyposulfite normal. Ces cristaux, ensemencés dans les solutions sursaturées d'hyposulfite de soude, reproduisent des cristaux identiques, avec une élévation de température de 32 degrés, tandis que pour les cristaux ordinaires cette élévation est voisine de 47°,9; ces deux températures correspondent d'ailleurs aux points de fusion des deux modifications.

Les expériences sur les phénomènes de sursaturation sont très délicates. En les répétant, il faut se mettre en garde contre de nombreuses causes d'erreur sur lesquelles M. Gernez a beaucoup insisté. Nous résumerons rapidement ses observations :

L'air contient en suspension une multitude de parcelles ténues, qui se déposent à la surface des corps ; aussi l'expérimentateur devra-t-il n'employer que des vêtements lavés avec soin et qui n'ont pas séjourné dans le laboratoire. Il faut éviter de laisser adhérents aux parois du vase des cristaux non déshydratés de la substance dont on veut étudier la dissolution sursaturée, leur contact ayant pour effet de déterminer la prise en masse du liquide. Plusieurs substances efflorescentes, d'une ténuité extrême, flottent dans l'air et se déposent à la surface des liquides renfermés dans des vases ouverts et qui n'ont pas d'action dissolvante sur ces poussières, tels que l'alcool, les essences, les huiles, etc. C'est ainsi que M. Gernez a pu constater que de l'huile qui a séjourné quelque temps dans le laboratoire, détermine toujours la cristallisation d'une dissolution sursaturée de sulfate de soude, si l'on n'a pris soin de l'agiter au préalable avec de l'eau distillée. Enfin il faut prendre garde que certaines substances peu solubles dans l'eau froide, adhèrent obstinément aux corps solides sur lesquels elles se sont déposées; aussi doit-on toujours soumettre à l'action de l'eau bouillante les tiges de verre ou de métal avec lesquelles on veut répéter les expériences de l'auteur.

Il convient d'ajouter que toutes les dissolutions sursaturées se prennent en masse par un certain abaissement de température. On avait constaté ce phénomène pour les dissolutions de sulfate de soude qui font prise à — 8 degrés ; il se produit, d'après M. Gernez, à des températures variables, pour les divers sels qu'il a étudiés et pour les diverses concentrations des liqueurs. L'acétate et l'hyposulfite de soude ne se solidifient qu'à très basse température. Les solutions sursaturées de phosphate de soude et d'acétate de plomb se prennent en masse à la température ordinaire (14 degrés pour l'acétate de plomb); aussi un simple refroidissement de la paroi du ballon, par le contact d'un corps froid, détermine-t-il aussitôt la formation d'un cristal en regard du point refroidi.

M. Gernez a porté ensuite ses recherches sur la cristallisation des substances hémiédriques.

Il a reconnu tout d'abord qu'une solution sursaturée de tartrate double de soude et d'ammoniaque gauche, ne cristallise pas au contact d'un fragment de ce sel hémièdre à droite et réciproquement. Une dissolution de racémate double de soude et d'ammoniaque ne donne que des cristaux de sel droit au contact d'une parcelle de sel droit, et n'abandonne que des cristaux gauches au contact d'un cristal gauche.

Les sels, tels que le formiate de strontiane, le chlorate de soude, dont les solutions n'agissent pas sur la lumière polarisée, bien que les cristaux présentent les caractères de l'hémiédrie non superposable, ont présenté des phénomènes non moins curieux. On sait que les solutions faites avec l'une ou l'autre des espèces hémiédriques de cristaux donnent par refroidissement un mélange, en quantités à peu près égales, de cristaux gauches et de cristaux droits. Mais si

l'on introduit, comme l'a fait M. Gernez, dans une solution sursaturée de formiate de strontiane, une parcelle de cristal droit, on obtient bientôt une masse de cristaux qui tous sont droits. En faisant redissoudre ces cristaux droits, et touchant la dissolution sursaturée avec un cristal gauche, on n'obtient plus que des cristaux gauches.

Les dissolutions de chlorate de soude donnent, par refroidissement, des quantités à peu près égales de cristaux gauches et de cristaux droits. Or le contact d'une parcelle de cristal gauche détermine la formation de cristaux gauches dans la liqueur sursaturée, à l'exclusion absolue de cristaux droits. Ces cristaux gauches en solution sursaturée ne donnent plus naissance qu'à des cristaux droits quand on les touche avec un fragment de cette dernière espèce.

MM. Tomlinson et Van der Mensbrugghe attribuent à une cause différente les phénomènes de cristallisation. Pour eux, « ces faits ont une connexion intime avec le jeu des forces contractiles des liquides mis en présence ». Ils ont cherché à étayer cette théorie, basée sur l'hypothèse de la tension superficielle des lames liquides, sur de nombreuses expériences. Les conclusions de leur mémoire se résument en quatre propositions dont voici les deux principales :

1° « Si l'on dépose à la surface d'une solution sursaturée une goutte d'un liquide à faible tension superficielle, cette goutte s'étale et provoque la cristallisation, soit immédiatement, soit au bout de quelques minutes. »

2° « De même qu'un liquide à faible tension fait cristalliser la solution sursaturée, de même un solide couvert d'une couche plus ou moins épaisse d'un pareil liquide détermine la cristallisation subite ou graduelle. »

Les liquides à faible tension superficielle que ces savants amenaient à la surface des solutions sursaturées étaient des huiles fines volatiles ; ils en versaient une goutte à la surface de la liqueur, cette goutte s'étalait en une lame mince présentant des couleurs irisées, déterminant aussitôt la cristallisation. D'après eux, « c'est à tort que M. Gernez invoque l'action des poussières cristallines disséminées dans l'air, ou en suspension dans les liquides à faible tension;... les cristaux microscopiques de l'air ne produisent pas la solidification comme tels, mais seulement parce qu'ils sont recouverts de substances plus ou moins grasses. »

M. Gernez, en répétant les expériences de ces savants, n'a obtenu que des résultats négatifs. Sur 54 ballons essayés il n'a pu obtenir de cristallisation dans *un seul* par l'action de la pellicule de 18 essences variées. L'expérience n'a pas mieux réussi quand il a remplacé le sulfate de soude par d'autres dissolutions salines sursaturées. Des baguettes de verre frottées d'huile d'olive n'ont pas davantage déterminé la cristallisation des solutions salines sursaturées. D'après M. Gernez, il faut attribuer les résultats obtenus par ces expérimentateurs à l'insuffisance des précautions prises par eux pour éliminer les poussières salines flottant dans l'atmosphère des laboratoires.

MM. Tomlinson et Van der Mensbrugghe ont cru pouvoir infirmer ces conclusions de M. Gernez par les deux expériences suivantes. 1° Un cristal de sulfate de magnésie pur, suspendu dans le col d'un ballon contenant une dissolution sursaturée du même sel maintenu à l'ébullition, n'a pas déterminé de

cristallisation quand on l'a amené au contact de la liqueur refroidie. 2° En évaporant à froid, dans le vide, des solutions sursaturées de sulfate de soude ou de magnésie, il se forme des croûtes cristallines à leur surface, sans que la sursaturation soit détruite.

M. de Coppet a dévoilé la cause de ces anomalies apparentes. Les cristaux de sulfate de magnésie, maintenus dans un courant de vapeur à 100 degrés, perdent leur forme et leur eau de cristallisation; quand ils ont subi cette altération, ils deviennent solubles à froid dans une solution de sulfate de magnésie sursaturée. D'autre part, il résulte des expériences de Lœwel qu'une solution de sulfate de soude, évaporée à l'abri du contact de l'air, donne naissance à une cristallisation d'un sel hydraté contenant 7 équivalents d'eau, dont la solubilité est beaucoup plus considérable que celle du sel de Glauber. Ainsi tombent les seules objections sérieuses qu'on avait pu opposer à la nouvelle théorie de la sursaturation.

On doit à M. Gernez d'autres observations intéressantes sur la sursaturation. C'était une opinion généralement admise que le borax octaédrique à 5 équivalents d'eau n'est stable qu'à une température supérieure à 56 degrés, tandis que le borax prismatique est stable à la température ordinaire. D'après M. Gernez, cette manière de voir est erronée. Une solution légèrement sursaturée donne des cristaux prismatiques, quand on la touche avec une parcelle de borax prismatique. Quand la dissolution est très concentrée, elle abandonne spontanément des cristaux de borax octaédrique; la solution où s'est produite cette cristallisation est encore sursaturée, elle peut cristalliser de nouveau par le contact d'une parcelle de borax prismatique.

Le dépôt de cristaux octaédriques peut encore s'effectuer à + 8 degrés, ainsi que l'a constaté M. Gernez. La solution, concentrée dans le vide, abandonne peu à peu tout le sel qu'elle contient sous forme de cristaux octaédriques.

Ainsi les deux formes de borax peuvent s'obtenir à basse température, la forme octaédrique spontanément, la forme prismatique dans les solutions sursaturées par le contact d'un cristal prismatique, C'est là un phénomène qu'on peut rapprocher de la formation des cristaux à 7 et à 10 équivalents d'eau dans les solutions de sulfate de soude.

Si à partir de 56 degrés on n'obtient, dans la préparation industrielle, que du borax prismatique, c'est que cette température représente la limite supérieure d'existence de cet hydrate; à une température plus élevée il se détruit en perdant son eau. Quant à l'opacité qui se manifeste à la longue dans les cristaux octaédriques de borax, M. Gernez l'attribue à la sursaturation de l'eau mère interposée entre les couches du cristal, sursaturation qui n'existerait que pour la variété prismatique, moins soluble que l'autre; le contact d'une parcelle prismatique détermine la formation dans cette eau mère des cristaux du même système.

Signalons, en terminant cette revue des intéressants travaux de M. Gernez, une observation curieuse qu'il a faite au sujet des dissolutions sursaturées d'alun de chrome.

Les solutions d'alun de chrome violet, soumises à l'action de la chaleur

deviennent vertes, puis repassent peu à peu à la modification violette, en abandonnant des cristaux octaédriques d'alun. M. Gernez a vu que les dissolutions devenues vertes par l'action de la chaleur, ne subissent aucune modification dans leur teinte quand on les conserve, à l'abri de l'air, dans des vases scellés. Exposées dans le vide sec, elles laissent un enduit transparent, d'un vert-émeraude. Les dissolutions, très fortement sursaturées, ne donnent aucun indice de cristallisation, sous l'action d'un froid de — 20 degrés.

Si l'on ouvre les vases où est renfermée la dissolution et qu'on touche celle-ci avec un cristal d'alun de chrome, il se forme immédiatement des cristaux violets qui grossissent rapidement. Mais il suffit, pour amener la cristallisation, d'introduire dans la liqueur sursaturée un cristal d'un alun quelconque (aluns de potasse, d'ammoniaque, de fer, de thallium, etc.). Le contact de sels autres que les aluns ne provoque jamais la cristallisation. Par contre, la présence d'une parcelle d'alun fait naître *immédiatement* des cristaux d'alun violets dans une solution du sel vert récemment refroidie.

Cette expérience de M. Gernez est capitale au point de vue de la théorie de l'isomorphisme. Rapprochée des phénomènes analogues constatés par M. Lecoq de Boisbaudran (voy. p. 244), elle tend à faire prévaloir la doctrine qui voit dans l'isomorphisme autre chose qu'une identité de formes géométriques, et fait entrer en ligne de compte la similitude du groupement moléculaire.

D'après M. Sainte-Claire Deville, le singulier phénomène observé par M. Gernez permet d'expliquer comment les substances isomorphes peuvent cristalliser ensemble en toutes proportions.

On sait qu'un cristal d'alun de chrome, plongé dans une solution sursaturée d'alun de potasse, se recouvre d'une couche incolore d'alun ordinaire, et qu'en introduisant ce cristal dans une solution d'alun de chrome on y détermine le dépôt d'une seconde couche d'alun violet. Si l'on prépare une dissolution légèrement sursaturée d'un mélange des deux espèces d'aluns, et qu'on y plonge un cristal d'alun ordinaire, celui-ci se recouvrira d'abord d'une couche d'alun de potasse, puis d'une nouvelle couche d'alun de chrome. En abandonnant la solution mixte à l'évaporation spontanée, ce double dépôt se continuera indéfiniment. Mais on ne pourra, dans le cristal ainsi nourri, reconnaître l'existence de couches distinctes des deux aluns, et le rapport entre les quantités de ces deux sels dans le cristal ne dépendra que de leur solubilité respective.

C'est dans des conditions analogues qu'ont dû se former la plupart des cristaux naturels. « Qu'on se figure, dit M. Deville, dans les conditions propres à leur cristallisation et à une pression telle que leurs éléments aient à peu près les mêmes formes, les carbonates de chaux, de magnésie, de manganèse et de fer. Ces conditions sont réalisées dans les sources minérales, où ces carbonates se forment et se déposent encore tous les jours. Ces solutions, comme celles d'alun, se sursaturent alternativement de chacun de ces carbonates. Ceux-ci se déposeront en couches successives d'autant plus minces et d'autant plus régulières que leur solubilité est plus faible et que leurs proportions relatives sont plus constantes. Ces cristaux complexes seront formés de couches parallèles infiniment petites, de telle sorte qu'on pourra les considérer comme parfaitement homogènes, jusqu'à ce qu'une circonstance démontre que cette homogé-

néité est seulement apparente. C'est ainsi que M. Dumas a pu constater, après avoir calciné des cristaux rhomboédriques de spath calcaire limpides et incolores, des couches rhomboédriques très régulières d'oxyde rouge de fer provenant de la décomposition des couches primitivement invisibles de fer carbonaté isomorphe avec le carbonate de chaux (1). »

Expériences de M. Viollette.

Tous ces résultats ont été confirmés par les expériences de M. Viollette. Ce savant a constaté que la sursaturation des solutions de sulfate de soude cesse à 8 degrés au-dessous de zéro. Aux températures plus élevées, le seul corps qui fasse cesser immédiatement cette sursaturation est le sulfate de soude à 10 équivalents d'eau. Les autres corps deviennent inactifs par le contact de l'eau ou par l'action du vide sec, entre 33°,5 et 34 degrés. Le sulfate de soude étant soluble dans l'eau et se transformant en sel anhydre à 34 degrés, c'est à ce sel seul qu'on doit attribuer les phénomènes constatés.

L'air détermine la cristallisation subite des solutions sursaturées grâce aux particules très ténues de sulfate de soude qu'il tient en suspension; aussi ces solutions se conservent-elles indéfiniment dans des ballons à col sinueux. Les corps exposés à l'air pendant quelque temps ne doivent leur propriété de faire cristalliser les solutions sursaturées qu'aux parcelles salines qui se déposent à leur surface. L'atmosphère ne renferme pas constamment de particules propres à déterminer la cristallisation; l'air des habitations en contient beaucoup plus que l'air de la campagne.

Tous ces faits corroborent les observations de M. Gernez; il est donc inutile d'y insister plus longtemps.

Expériences de M. Lecoq de Boisbaudran.

M. Lecoq a publié sur la question de la sursaturation deux mémoires importants.

On n'avait jusqu'à lui obtenu les solutions sursaturées que par une méthode unique : le refroidissement d'une solution faite à chaud. Il en a fait connaître deux autres : 1° le mélange des corps composants de la substance dont on veut obtenir une solution sursaturée; 2° l'évaporation à froid de la solution ordinaire.

Nous renvoyons au mémoire original de l'auteur pour le détail de ses nombreuses expériences (*Annales de chimie et de physique* (4e série), t. IX, p. 173). En voici les résultats principaux :

« La sursaturation n'a qu'une étendue limitée, aussi les solutions sursaturées cristallisent-elles par un abaissement de température suffisant. Plus une solu-

(1) *Revue des cours scientifiques*, 1867.

tion sursaturée est concentrée, moins est grand le degré de froid nécessaire pour en provoquer la cristallisation.

» Au-dessus de la température de cristallisation spontanée, la sursaturation ne cesse qu'au *contact immédiat* de cristaux déjà formés... La sursaturation d'un sel cesse par le contact de ses isomorphes à l'état cristallisé, pourvu cependant que la dissolution soit dans un certain état de concentration, dont la grandeur peut varier d'un isomorphe à l'autre. »

Le phénomène de la sursaturation s'observe également avec les *sels anhydres;* ainsi, la solution sursaturée de nitre laisse déposer spontanément des cristaux rhomboédriques d'une modification isodimorphe. Cette variété est à la variété normale ce que les cristaux de sulfate de soude à 7 équivalents d'eau sont au sel de Glauber.

En mélangeant un sel soluble de chaux avec un sulfate alcalin dans un vase clos, convenablement nettoyé, la précipitation du sulfate de chaux est considérablement retardée. On observe des phénomènes de sursaturation analogues en mêlant, à l'abri de l'air, des dissolutions de soude caustique et d'acide sulfurique, ou de sulfate de potasse et de sulfate d'alumine; le contact de l'air y détermine une abondante cristallisation de sel de Glauber ou d'alun.

L'évaporation à froid et dans le vide d'une solution concentrée de sulfate de soude, détermine un état de sursaturation qui ne cesse pas par le contact des mamelons de sel à 7 Aq. qui s'est déposé sur les parois. Ce fait confirme les expériences antérieures de MM. Gernez, Viollette et de Coppet.

Le second mémoire de M. Lecoq de Boisbaudran est consacré à l'étude de l'action des isomorphes sur la solution sursaturée des sulfates de la série magnésienne et des mélanges de ces sulfates deux à deux.

En amenant au contact de la solution sursaturée des sulfates de nickel, de cobalt, de fer, etc., un grand nombre de sels cristallisés, l'auteur avait constaté que les isomorphes seuls faisaient cesser la sursaturation. Il remarqua, en outre, que la solution très concentrée de l'un des six sulfates isomorphes cristallisait toujours au contact de l'un des cinq autres. Mais il n'en est plus de même pour les solutions moins concentrées; elles ne précipitent qu'au contact de certains sulfates, et la forme des cristaux varie avec les divers isomorphes ajoutés. Ce phénomène tient à ce que ces six sels ne sont pas généralement isomorphes pour une même température. Ainsi entre 15 et 20 degrés, ils affectent trois formes cristallines distinctes, savoir :

1er groupe.....	$CuOSO^3$,5 Aq.	Clinoédrique.
2e groupe......	$FeOSO^3$,7 Aq.	Clinorhombique.
	$CoOSO^3$,7 Aq.	—
3e groupe......	$MgOSO^3$,7 Aq.	Orthorhombique.
	$ZnOSO^3$,7 Aq.	—
	$NiOSO^3$,7 Aq.	—

Quand on touche la solution sursaturée de l'un de ces sulfates avec un fragment de sel solide du même groupe, il y a toujours cristallisation, si faiblement saturée que soit la liqueur.

Avec un cristal d'un groupe différent on n'obtient de cristallisation qu'à la condition d'opérer sur une solution très sursaturée; les cristaux obtenus sont isomorphes du fragment introduit. Une fois cette première cristallisation obtenue, on peut en déterminer une seconde en amenant au contact de l'eau mère un cristal appartenant au groupe du sel dissous; les nouveaux cristaux ont la forme normale et, à leur contact, les cristaux du premier dépôt reviennent au type primitif et deviennent opaques, ou bien ils se dissolvent dans la liqueur.

Comme le degré de concentration nécessaire à la cristallisation varie avec le groupe auquel appartient le cristal introduit, on peut obtenir successivement une série de cristallisations distinctes correspondant à des types divers; on observe alors que chaque nouvelle cristallisation détruit les types différents précédemment déposés.

Les six sulfates étudiés par M. Lecoq présentent d'ordinaire les trois formes suivantes :

Clinoédrique	correspondant à..........	5 Aq.
Clinorhombique	—	7 Aq.
Orthorhombique	—	6 Aq.

M. Lecoq a encore réussi à préparer deux types nouveaux : 1° un sulfate de nickel orthorhombique à 6 Aq., provenant du sulfate ordinaire exposé à l'air sec; 2° un sulfate de cobalt clinorhombique à 6 Aq., obtenu par cristallisation à 50 degrés.

L'auteur a pu obtenir, à la température ordinaire, par l'action de ces cinq types cristallins sur les solutions saturées des six sulfates de cuivre, de cobalt, de magnésie, de zinc, un grand nombre de sels, parmi lesquels il convient de citer les suivants qui n'avaient pas encore été préparés (1) :

$CuOSO^3,5HO$..........	Q
$CuOSO^3,7HO$..........	KR
$FeOSO^3,7HO$..........	OR
$FeOSO^3,5HO$..........	KK
$FeOSO^3,6HO$..........	KR
$MgOSO^3,6HO$........	Q

Pour chaque sulfate, on peut obtenir successivement jusqu'à quatre types différents, à la condition d'introduire les cristaux appartenant à ces types dans un ordre déterminé. Ainsi, pour le sulfate de fer, on doit suivre l'ordre suivant:

$FeOSO^3,5Aq$..........	KK
$FeOSO^3,7Aq$..........	OR
$FeOSO^3,6Aq$..........	KR
$FeOSO^3,7Aq$..........	KR spontanément.

(1) Pour abréger, nous désignons avec l'auteur les formes cristallines différentes par les signes suivants :

C = cubique; R = rhomboédrique; KR = clinorhombique;
Q = quadratique; OR = orthorhombique; KK = clinoédrique.

Chaque nouvelle cristallisation qui se produit au sein de l'eau mère détruit les cristaux précédemment déposés.

Les stabilités des types secondaires ne suivent pas toujours le même ordre dans le même groupe de sulfates, ainsi qu'on peut le voir en comparant l'ordre successif des types qui se déposent dans les solutions de sulfate de nickel et de sulfate de magnésie :

$NiOSO^3$,7 Aq....	KR	$MgOSO^3$,6 Aq....	Q
$NiOSO^3$,6 Aq....	KR spontanément.	$MgOSO^3$,6 Aq....	KR spontanément.
$NiOSO^3$,6 Aq....	Q	$MgOSO^3$,7 Aq....	KR
$NiOSO^3$,7 Aq....	OR	$MgOSO^3$,7 Aq....	OR

Il arrive parfois que, si l'on introduit simultanément deux types cristallins dans une liqueur, c'est le moins stable qui s'accroît le plus rapidement; au bout de quelque temps les cristaux les plus stables grossissent à leur tour, tandis que ceux qui s'étaient déposés tout d'abord se redissolvent.

L'auteur a constaté des phénomènes curieux d'hydratation et de déshydratation : le sulfate de cobalt OR,7 Aq., abandonné dans son eau mère, se recouvre de cristaux de KR,6 Aq., puis ce type est à son tour détruit par des cristaux du type KR,7 Aq.

M. Lecoq de Boisbaudran a examiné ensuite l'action des sels isomorphes sur les dissolutions de deux de ces sels mélangés, appartenant soit au même groupe, soit à des groupes différents. Dans une dissolution contenant deux sels du même groupe, c'est le sel qui domine dans le mélange qui exerce une action prépondérante sur la cristallisation; le type qui se formera avec le plus de facilité est précisément celui qui présente le plus de stabilité pour le sulfate employé en excès. Quand on emploie les deux sels dans un certain rapport, il y a stabilité égale des deux types secondaires.

Lorsqu'on opère sur un mélange de deux sels appartenant à des groupes différents, c'est-à-dire dont les modifications les plus stables ne sont plus identiques, on peut obtenir parfois jusqu'à cinq modifications cristallines successives. Si l'un des sels est en grand excès, c'est son type qui prédominera. Dans le cas contraire, il peut arriver que les deux types principaux des sels dissous tendent à se déposer avec la même facilité, à la condition que ces deux types soient communs à chacun des sels; sinon, c'est d'ordinaire l'un des types secondaires communs aux deux sels qui acquiert le plus de stabilité.

On observe, dans le mélange de deux sulfates, la tendance à l'accroissement plus rapide du moins stable des deux types introduits dans la liqueur. Il arrive également que c'est le sel le moins stable qui se dépose spontanément. Il peut même se former spontanément dans la liqueur plusieurs types différents; ainsi, le mélange des sulfates de cuivre et de zinc donne spontanément, d'abord des cristaux de KR,7 Aq., puis de KK,5 Aq.; les solutions des sulfates de nickel et de fer donnent d'abord des KR,6 Aq., puis des KR,7 Aq.; quant aux mélanges de sulfates de cuivre et de nickel, ils peuvent donner suivant leurs proportions respectives des cristallisations successives très variées.

Le type KR,6 Aq. est de tous celui qui a le plus de tendance à se déposer spontanément.

D'une façon générale, les types obliques sont les seuls qui se produisent spontanément, les types droits ne cristallisent d'eux-mêmes que dans des cas douteux.

L'ordre de stabilité des types dans les mélanges qui fournissent plusieurs types d'une stabilité presque égale, peut s'intervertir avec la température, par suite de l'inégale variation des types divers pour une même élévation de température.

Quand l'un des types d'un sulfate ne se retrouve pas dans le sulfate avec lequel on le dissout, il peut arriver que le mélange fournisse un nombre de types plus grand que chaque sel envisagé séparément. Le nombre total des types auquel le mélange peut donner naissance est alors égal à la somme des types des sels isolés, diminué du nombre des types communs aux deux sels. Ainsi, certains mélanges de sulfates de cuivre et de nickel peuvent donner 5 types, tandis que le sulfate de cuivre n'en donne que 3, et le sulfate de nickel 4. Il peut arriver néanmoins que le nombre des types d'un mélange soit inférieur à celui de chacun des sels qui le composent. Exemples : certains mélanges de sulfates de cuivre et de fer ne donnent que 3 types, tandis que le sulfate de fer seul en produit 4 ; le mélange de 7 parties de sulfate de cuivre et de 5 de sulfate de fer ne produit que 2 types, tandis que le sulfate de fer en donne 4 et le sulfate de cuivre 3.

M. Lecoq de Boisbaudran conclut de l'ensemble de ces expériences, que « deux sels à l'état de mélange liquide conservent, *chacun à peu de chose près*, ses propriétés cristallogéniques et tendent à produire les mêmes types cristallins, que s'ils étaient isolés. Lorsque les deux sels tendent à produire des types communs, on comprend que ces tendances combinées puissent surpasser celles des types qui n'existent que chez un seul des deux sels. Cette remarque permet de déterminer d'avance la nature des types cristallins que peut fournir un mélange salin, lorsqu'on connaît les stabilités relatives des modifications secondaires dans les sels isolés. »

Expériences de M. Marignac et de M. Lechâtelier. — Théorie de la prise des ciments.

On doit à M. Marignac des observations très curieuses sur la sursaturation des dissolutions de sulfate de chaux.

Une dissolution sursaturée à froid, portée à l'ébullition dans un ballon ouvert, ne commence à donner un dépôt salin qu'après s'être concentrée à un degré variable. La dissolution filtrée bouillante renferme de $\frac{1}{370}$ à $\frac{1}{450}$ de sulfate ; après refroidissement, elle peut rester indéfiniment sans cristalliser.

L'évaporation à chaud, sans ébullition, donne une concentration de $\frac{1}{306}$; l'évaporation à froid dans le vide une concentration de $\frac{1}{162}$.

En faisant dissoudre du carbonate de chaux pulvérisé dans de l'acide dilué, la liqueur filtrée retient $\frac{1}{114}$ de sulfate. Cette dissolution ne tarde pas à cris-

talliser; sa concentration n'est plus, au bout de vingt-quatre heures, que de $\frac{1}{313}$.

La concentration de la liqueur sursaturée qu'on obtient en abandonnant le sulfate de chaux déshydraté au contact de l'eau, est très variable. Le gypse cuit à 135 ou 140 degrés donne rapidement une dissolution contenant $\frac{1}{110}$ de sel. Le gypse qui a subi une calcination au rouge ne se dissout que très lentement; au bout de vingt-quatre heures, la liqueur n'a pas encore atteint le point de saturation normal; elle le dépasse bientôt et donne une dissolution sursaturée qui, après plusieurs mois, revient à l'état normal, dès que tout le gypse s'est hydraté. On observe des phénomènes analogues avec l'anhydrite naturelle, réduite en poudre.

Quand l'excès du sel dissous n'est pas trop considérable, l'état de sursaturation des dissolutions de sulfate de chaux persiste très longtemps. La cristallisation est presque immédiate pour les dissolutions contenant de $\frac{1}{110}$ à $\frac{1}{150}$ de sel; elle n'a jamais lieu spontanément pour les concentrations inférieures à $\frac{1}{350}$. Les solutions sursaturées, soumises à l'ébullition, donnent aussitôt un dépôt de gypse, sans que la sursaturation disparaisse complètement.

D'après M. Marignac, il faut attribuer la lenteur avec laquelle la sursaturation de ces liqueurs cesse au contact d'un cristal de sel hydraté, à la faible différence de densités entre la solution normale et la solution sursaturée. Les parties liquides en contact avec le sel solide perdent leur état de sursaturation; mais il n'en résulte aucun mouvement dans la masse liquide. En ajoutant à une solution faiblement sursaturée, une quantité de sulfate hydraté suffisante pour occuper tout le volume de la liqueur, M. Marignac a vu son titre retomber rapidement au chiffre normal de solubilité.

M. Lechâtelier a reconnu qu'un grand nombre de sels anhydres, susceptibles de s'unir à l'eau pour former des hydrates solides (sulfate de soude, carbonate de soude, phosphate de soude, etc.), ont également la propriété de donner avec l'eau des dissolutions sursaturées.

D'après ce savant, ce phénomène donne l'explication de la cristallisation et du durcissement du plâtre, et des sels analogues. Le sulfate de chaux anhydre, mêlé à une petite quantité d'eau, s'hydrate et donne une dissolution sursaturée qui laisse peu à peu déposer des cristaux de sulfate de chaux hydraté. Cette cristallisation s'effectue progressivement; à mesure que le sulfate hydraté se dépose, de nouvelles quantités de sel anhydre se dissolvent et entretiennent la sursaturation de la liqueur, et ce mécanisme se reproduit sans cesse, jusqu'à l'hydratation complète du sulfate.

Le plâtre calciné à 140 degrés n'est pas entièrement déshydraté; c'est néanmoins dans cet état qu'il fait le plus rapidement prise parce que, d'après les expériences de M. Marignac, c'est le plâtre cuit à cette température qui produit les dissolutions au maximum de sursaturation. L'addition d'un peu d'acide sulfurique ou de chlorure de sodium à l'eau qui sert à gâcher le plâtre en rend la prise plus rapide, par suite de la formation de bisulfate de chaux et de chlorure de calcium, qui ont pour effet d'augmenter la proportion de sulfate de chaux dans la dissolution sursaturée.

Si cette théorie est exacte, elle doit pouvoir s'appliquer au durcissement de tous les mortiers. Pour que les ciments et les mortiers hydrauliques fassent prise, il faut qu'ils contiennent des éléments solubles. Cette solubilité existe pour la chaux, et M. Lechâtelier l'a démontrée, pour l'aluminate de chaux (1).

Ce n'est pas tout : M. Lechâtelier, en s'appuyant sur ce phénomène de sursaturation observé par M. Marignac dans l'action de l'acide sulfurique étendu sur le carbonate de chaux, a énoncé la proposition suivante : « Toutes les fois qu'un corps se trouve à l'état naissant au contact de l'un de ses dissolvants et en quantité supérieure à celle qui y existerait normalement en dissolution, il peut se produire une dissolution sursaturée. » Comme vérification, l'auteur a mis en suspension, dans des solutions très concentrées de divers sels, des corps solides susceptibles, par leur action réciproque, de donner naissance à des corps faiblement solubles. Les dissolutions sursaturées ainsi formées, soumises à la filtration, n'ont pas tardé à faire prise. Après avoir constaté ce phénomène sur des dissolutions de sulfate double de chaux et de potasse, d'oxychlorure de zinc et d'oxychlorure de calcium, obtenues dans les conditions précitées, M. Lechâtelier a ensuite étudié les solutions d'aluminate de chaux. L'aluminate fondu, mis en présence d'un grand excès d'eau, donne une dissolution renfermant de l'alumine et de la chaux, qui, abandonnée à elle-même, laisse déposer une partie de la chaux et la presque totalité de l'alumine à l'état d'aluminate de chaux hydraté cristallisé. Cette précipitation est beaucoup accélérée par l'addition d'un volume égal d'eau de chaux à la solution de l'aluminate ; les cristaux qui se forment dans ces conditions ont pour formule $Al^2O^3, 4CaO, 12HO, 9HO$. Ces expériences mettent hors de doute l'existence de solutions sursaturées d'aluminat de chaux.

Théorie de la sursaturation.

M. de Coppet a proposé une explication des phénomènes que nous venons de passer en revue, basée sur les principes de la théorie mécanique de la chaleur.

Les physiciens s'accordent aujourd'hui pour définir la *température* d'un corps comme la moyenne des forces vives des molécules qui le composent. Mais les forces vives des molécules individuelles peuvent différer de la température moyenne. Considérons les molécules de la surface d'un solide plongé dans un liquide ; quelques-unes d'entre elles, par suite de leur force vive plus grande, pourront être entraînées par les molécules du liquide, si leur force vive, augmentée de l'attraction du liquide, est supérieure à la force de cohésion. Dès lors, ces molécules devenues libres circuleront au milieu du liquide ; dans leur mouvement, elles arriveront au contact du solide où elles se fixeront de nouveau, et on peut concevoir un état du système tel que dans un temps donné, il y aura un même nombre de molécules solides qui se liquéfieront et de molécules liquides qui reviendront à l'état solide.

Le liquide sera alors *saturé*, comme on dit, du solide avec lequel il est en

(1) *Comptes rendus*, 27 mars 1882.

contact, et il est clair que la solubilité devra augmenter avec la chaleur, c'est-à-dire avec l'accroissement des forces vives moléculaires.

Cette théorie, formulée par M. Dossios (1), donne la clef des phénomènes de surfusion et de sursaturation. Soit un liquide provenant de la fusion d'un cristal; refroidissons-le jusqu'à sa température de solidification. Si l'on y introduit un cristal de la même substance, les molécules suffisamment refroidies qui le rencontreront s'y attacheront et se grouperont autour de ce noyau. Mais en l'absence de toute parcelle cristalline, il faudra, pour déterminer la cristallisation, la rencontre de molécules liquides à température suffisamment basse, ce qui n'arrivera que dans des circonstances toutes spéciales, qui ne se produiront qu'après un temps indéfini. Le refroidissement du liquide au-dessous de son point de solidification, en augmentant le nombre de molécules à basse température, multipliera de plus en plus les chances favorables à la cristallisation.

Ces considérations sont directement applicables à la sursaturation des dissolutions salines. Distinguons les deux cas qui peuvent se présenter :

1° Le liquide est en présence d'un cristal. Il arrivera alors, comme nous l'avons dit plus haut, que les molécules salines à température suffisamment basse qui viendront au contact du cristal, seront retenues par lui; le nombre de ces molécules ainsi fixées dépassera celui des molécules qui se détachent à l'état solide dans le même temps, jusqu'à ce que le point normal de saturation soit atteint.

2° Il n'y a pas de cristal dans le liquide. Pour qu'un premier cristal se forme, il faudra que les molécules salines, réparties à l'état liquide dans le sein du dissolvant, viennent à se rencontrer à une température suffisamment basse. A cette difficulté, il convient encore d'ajouter celles qui résultent de la désagrégation que subissent les molécules salines au moment de leur dissolution; elles semblent alors subir une transformation isomérique, et leur cristallisation spontanée ne fournit le plus souvent que des cristaux de forme différente et de solubilité plus grande.

M. de Coppet croit pouvoir formuler l'ensemble des phénomènes de sursaturation à l'aide des deux propositions suivantes :

1° « Le temps nécessaire à la cristallisation spontanée d'un liquide à l'état de surfusion ou d'une solution sursaturée doit être, *en moyenne* et toutes choses égales d'ailleurs, *d'autant plus* court que la température est plus basse, et, pour les solutions sursaturées, *d'autant plus court que la solution est plus concentrée.* »

2° « Ce *temps moyen* doit être inversement proportionnel à la masse du corps ou de la solution sursaturée. »

Mais cette généralisation cesse d'être applicable aux sels dont la constitution est modifiée par la dissolution. C'est ainsi que la cristallisation spontanée du sel de Glauber s'effectue aussi facilement dans les solutions faiblement sursaturées que dans les solutions très concentrées; la faible concentration des liqueurs tendant à augmenter la proportion relative des hydrates plus riches en eau.

(1) *Vierteljahreschrift der Zürcherischen Naturforschenden Gesselschaft*, t. XIII, p. 1. 1867.

§ 5. — DENSITÉ DES DISSOLUTIONS SALINES.

Expériences de Despretz. — Blagden avait émis l'opinion que le maximum de densité des solutions salines s'abaisse comme le point de congélation, ces deux constantes étant séparées par un intervalle de température égal à celui qu'on observe pour l'eau pure.

Despretz, à la suite d'un grand nombre d'expériences, conclut que l'abaissement de la température du maximum de densité au-dessous de + 4 degrés, est proportionnel au poids du sel dissous. Ainsi, on a pour des quantités croissantes de chlorure de sodium ajoutées à l'eau, les abaissements suivants :

Quantité de sel, 12,346 sur 997,45 d'eau.
Maximum de densité, + 1°,19 Abaissement, 2°,81
Quantité double de sel, 24,69.
Maximum de densité, — 1°,69 Abaissement, 5°,69
Quantité triple, 37,039.
Maximum de densité, — 4°,75 Abaissement, 8°,75
Quantité sextuple, 74,078.
Maximum de densité, — 16° Abaissement, 20°

Les autres dissolutions donnent des résultats analogues.

Le tableau suivant montre que les substances qui abaissent le plus le maximum de densité ne sont pas les plus solubles ni les plus fusibles. Un sel donné n'a pas non plus la même influence sur le point de congélation et sur le maximum de densité. Toutes les dissolutions soumises aux expériences contenaient 37,39 de matière et 997,45 d'eau :

	Maximum.	Congélation dans l'état d'agitation.
	degrés.	degrés.
Chlorure de sodium	— 4,75	— 2,77
Chlorure de calcium	— 3,92	— 3,92
Sulfate de potasse	— 2,28	— 2,09
Sulfate de soude	— 4,33	— 2,30
Carbonate de potasse	— 3,95	— 3,21
Carbonate de soude	— 7,01	— 2,85
Sulfate de cuivre supposé anhydre	— 0,62	— 1,32
Potasse pure	— 5,64	— 2,10

En résumé, les expériences de Despretz ont mis en lumière les trois phénomènes suivants : 1° l'existence d'un maximum de densité des solutions salines; 2° la rapidité plus grande de l'abaissement de ce maximum comparé à celui du point de congélation; 3° la proportionnalité de ces deux abaissements à la quantité de sel ajouté à l'eau.

M. Marignac est arrivé de son côté aux conclusions suivantes : Lorsqu'on mélange de l'eau à une dissolution, le coefficient de dilatation du mélange est supérieur à la moyenne des coefficients de dilatation des deux liquides mélan-

gés. Il en résulte que la contraction produite par le liquide diminue, à mesure que le mélange est opéré à des températures plus élevées.

Expériences de Michel et Kraft.—Les variations de densité des dissolutions salines ont été, à une époque postérieure, l'objet des investigations de MM. Michel et Kraft et de M. Valson.

Les deux premiers expérimentateurs ont d'abord reconnu que « la densité d'une dissolution prise à 15 degrés de température, est proportionnelle à la quantité de sel qu'elle contient ». Ils en ont déduit une méthode pour déterminer la quantité de sel contenue, dans un litre d'une dissolution de densité à l'aide de « l'angle de solubilité (1) ».

Quand on fait dissoudre un sel dans l'eau, on observe généralement une contraction; le volume de la dissolution est presque toujours moindre que celui des composants. La contraction varie d'un sel à l'autre; il semble donc que l'eau n'entre pour rien dans le phénomène et que c'est le sel seul qui se contracte.

Pour évaluer cette contraction, MM. Michel et Kraft calculent le volume du sel d'après son poids et sa densité; le volume de l'eau est égal à la différence entre le poids du sel et celui d'un litre de dissolution. La somme des volumes du sel et de l'eau ainsi calculée, est généralement supérieure au volume effectif de la dissolution. En divisant cette différence par le volume du sel, on obtient un quotient qui représente sa contraction ou sa dilatation.

De tous les sels examinés, le chlorhydrate d'ammoniaque est le seul qui se dilate par la dissolution. Voici d'ailleurs quelques nombres extraits du tableau qui résume les expériences des auteurs; ils donneront une idée suffisante du phénomène :

SUBSTANCES	DIFFÉRENCE ENTRE LE VOLUME DES COMPOSANTS ET CELUI DE LA DISSOLUTION	CONTRACTION OU DILATATION PAR 100 DE SEL EN VOLUME	VOLUME DE 100 CENTIMÈTRES CUBES DE SEL EN DISSOLUTION	VOLUME DE 100 GRAMMES DE SEL EN DISSOLUTION
	cc.		cc.	cc.
Borate de soude cristallisé...	+ 3,449	— 18,35	81,65	48,25
Carbonate de soude anhydre .	+ 51,188	— 83,48	16,52	6,58
Chlorhydrate d'ammoniaque..	— 3,333	+ 3,04	103,04	71,06
Chlorure de potassium......	+ 13,323	— 17,44	82,56	41,40
Chlorure de sodium.........	+ 25,487	— 21,69	78,31	34,96
Chlorure de baryum cristallisé	+ 23,262	— 29,43	70,47	26,48
Nitrate de potasse....	+ 15,659	— 23,45	76,55	39,60
Alun de potasse...........	+ 2,751	— 9,58	90,42	52,84
Sulfate de cuivre cristallisé..	+ 11,537	— 15,49	84,51	36,96
Sulfate de potasse..........	+ 9,111	— 44,08	55,92	21,30
Sulfate de soude cristallisé..	+ 6,291	— 4,77	95,23	62,65

(1) Pour la construction de cet angle de solubilité nous renverrons le lecteur au mémoire original (*Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XLI, p. 473 et suivantes).

Expériences de M. Valson. — Ce savant a établi la règle suivante pour calculer la densité d'une solution renfermant l'équivalent de sel par litre : Si M représentant un radical métallique et R un radical métalloïdique, on passe de la solution MR à une autre solution MR′, on observera une variation de densité constante, dépendante de R′, indépendante de M. Si l'on passe de MR à M′R, la variation de densité dépendra de M′. Enfin, si l'on passe d'une solution MR à une solution M′R′, la variation totale de densité sera la somme des deux variations partielles.

C'est la solution de chlorhydrate d'ammoniaque qui sert de point de départ, à cause de sa faible densité (1,105), inférieure aux densités de toutes les solutions connues. Les valeurs numériques des modules calculés par M. Valson, représentent le nombre de millièmes qu'il faut ajouter à la densité du chlorhydrate d'ammoniaque, quand on remplace le radical métallique ou métalloïdique par un radical différent. Le module de l'acide sulfurique étant 20, c'est ce nombre qu'il faut ajouter à la densité du chlorhydrate d'ammoniaque pour avoir la densité relative à la solution normale de sulfate d'ammoniaque. On obtiendra de même la densité de chlorure de sodium en ajoutant le module 25 du radical métallique au nombre 1,105, ce qui donnera 1,130. Enfin, pour avoir la densité d'un sel tel que l'azotate de potasse, où les deux radicaux sont changés à la fois, on ajoutera à la densité du chlorhydrate d'ammoniaque les deux modules du potassium et du radical azotique.

Le tableau suivant renferme les modules des radicaux métalliques et métalloïdiques rapportés à la solution normale de chlorhydrate d'ammoniaque ($d = 1,105$) :

RADICAL MÉTALLIQUE.

	Équivalent.	Module de densités.
Ammonium	18	0
Potassium	39	30
Sodium	23	25
Calcium	20	26
Magnésium	12	20
Strontium	44	55
Baryum	69	73
Manganèse	28	37
Fer	28	37
Zinc	33	41
Cuivre	32	42
Cadmium	56	61
Plomb	104	103
Argent	108	105

RADICAL MÉTALLOIDIQUE

	Équivalent.	Module de densités.
Chlore	35,5	0
Brome	80	34
Iode	127	64
Sulfurique SO^4	48	20
Azotique AzO^6	62	15
Carbonique CO^3	30	14
Bicarbonique C^2O^5	52	16

La règle de M. Valson n'est applicable qu'aux solutions étendues, où les sels existent dans cet état de désagrégation accusé par les phénomènes de *thermoneutralité* (voy. p. 350).

§ 6. — CAPILLARITÉ DES DISSOLUTIONS SALINES.

La capillarité des solutions salines est en général inférieure à celle de l'eau. D'après M. Buliginski, les dissolutions salines de chlorure de lithium et de chlorhydrate d'ammoniaque sont les seules qui s'élèvent plus haut que l'eau dans des tubes capillaires de même diamètre.

En multipliant les hauteurs observées à 15 degrés par la densité des liquides à la même température, ce savant a obtenu ce qu'il appelle les *constantes de capillarité*. Ce nombre C croît proportionnellement au poids P de sel dissous dans 1 gramme de la dissolution. En prenant le nombre 100 pour constante de capillarité de l'eau, on a :

$$C = 100(1 + Kp).$$

Le coefficient K varie pour chaque sel; il est égal à 0,1628 pour le salpêtre et à 0,3895 pour le sel ammoniac.

M. Valson envisage les variations de hauteur observées pour les divers sels comme dépendant des actions moléculaires. Il a d'abord étudié à ce point de vue les trois corps simples : chlore, brome, iode. Pour cela, il a pris les 3 sels haloïdes d'un même métal, et les a dissous, dans les proportions de leurs équivalents chimiques, dans la même quantité d'eau. En comparant les effets capillaires de ces dissolutions, on pouvait donc mesurer l'action respective d'un même nombre de molécules de chlore, de brome et d'iode.

Voici les nombres trouvés par cet expérimentateur, en opérant successivement avec des sels de potassium et de cadmium :

I — PROPORTION D'EAU = 20 CENTIMÈTRES CUBES		II — PROPORTION D'EAU = 40 CENTIMÈTRES CUBES	
POIDS DES SELS	HAUTEUR POUR UN TUBE DE 1 MILLIMÈTRE DE DIAMÈTRE	POIDS DES SELS	HAUTEUR POUR UN TUBE DE 1 MILLIMÈTRE DE DIAMÈTRE
gr.	mm.	gr.	mm.
KCl.... = 7,45	27,57	CdCl... = 9,12	25,87
KBr.... = 11,91	24,41	CdBr... = 13,57	23,70
KI..... = 16,51	22,04	CdI.... = 18,17	22,22

La hauteur capillaire atteinte par le brome liquide étant de 5^{mm},5 dans un tube de 1 millimètre de diamètre, il en résulte que le chlore et l'iode, dans le même état physique, atteindraient respectivement les hauteurs de 6 et 5 milli-

mètres ; ces nombres, d'après ce qu'on vient de dire, mesurent les intensités des actions moléculaires de ces trois corps simples.

M. Valson a observé que si l'on compare les hauteurs capillaires des solutions salines contenant un équivalent de sel par litre, et qu'on prenne pour point de départ la solution de sel ammoniac dont la hauteur est maximum, les variations produites dans les hauteurs ne dépendent que de la nature des molécules du composé salin. En d'autres termes, le remplacement du radical métallique ou métalloïdique dans le chlorhydrate d'ammoniaque correspondra à un effet capillaire déterminé pour chaque métal ou métalloïde. Si l'on suppose que les deux radicaux changent à la fois, l'effet total sera égal à la somme des deux radicaux pris séparément. Il existe donc des *modules* constants pour chaque radical métallique; en voici le tableau d'après les déterminations de M. Valson:

TABLE DES MODULES

RADICAL MÉTALLIQUE.

	Module. — mm.
Ammonium	0,0
Lithium	0,05
Sodium	1,2
Magnésium	1,4
Calcium	1,4
Potassium	1,5
Manganèse	2,5
Fer	2,5
Zinc	2,7
Cuivre	2,9
Strontium	2,9
Baryum	3,9
Cadmium	4,3
Argent	5,5
Plomb	5,9
Thallium	7,9

RADICAL MÉTALLOIDIQUE.

	Module. — mm.
Chlorures	0,0
Carbonates	0,5
Azotates	1,0
Bicarbonates	1,1
Sulfates	1,2
Sulfites	1,3
Hyposulfites	1,4
Bromures	2,1
Iodures	3,9

Pour avoir la hauteur capillaire d'un sel en solution normale, on retranche de la hauteur de la solution de chlorhydrate d'ammoniaque le module du radical substitué, ou la somme des modules des deux radicaux si ceux-ci ont été changés tous les deux à la fois.

En multipliant les densités d'une série de solutions salines *normales* par les hauteurs capillaires qu'elles atteignent dans un tube de même section, M. Valson a trouvé que « pour toutes les solutions salines normales, le produit de la densité par la hauteur capillaire reste sensiblement constant ». Ce produit est toujours compris entre 61,5 et 62.

On peut déduire de là que le poids d'une solution saline soulevé dans un même tube capillaire est constant, puisque ce poids est représenté par $S \times H \times D$ (S désignant la section du tube). Enfin, le produit HD représente une branche d'hyperbole dont H et D seraient respectivement les ordonnées et les abscisses; or, dans les limites des expériences de M. Valson, la courbe peut être remplacée par sa tangente, d'où cette nouvelle conséquence que « lorsqu'on passe d'une solution saline normale à une autre, l'accroissement de la hauteur capillaire est proportionnel à la diminution de la densité ».

Force osmotique des solutions diluées. — Un grand nombre de cellules végétales turgescentes sont perméables à l'eau et imperméables pour les substances dissoutes. M. Hugo de Vries, voulant déterminer la force osmotiqne de diverses substances, a cherché pour chacune d'elles la concentration la plus faible capable de provoquer la contraction du protoplasme vivant des plantes à cellules turgescentes.

Ces concentrations sont *isotomiques*, c'est-à-dire qu'elles correspondent à un état des diverses solutions où celles-ci attirent l'eau avec la même force; elles sont inversement proportionnelles aux attractions exercées sur l'eau par un poids donné des substances dissoutes. Si l'on désigne par le nom de *coefficients isotomiques* les attractions exercées par une molécule de ces substances, on voit que ces coefficients sont inversement proportionnels aux concentrations rapportées à la molécule.

Voici les nombres trouvés par M. H. de Vries en opérant sur des solutions contenant environ 1 pour 100 de substance :

COEFFICIENTS ISOTOMIQUES.

Premier groupe.

Sucre de canne	1,9
Sucre interverti	1,9
Acide malique	2,0
Acide tartrique	2,0
Acide citrique	2,0

Deuxième groupe.

Azotate de potasse	3,0
Azotate de soude	3,0
Chlorure de potassium	3,0
Chlorure de sodium	3,05
Chlorhydrate d'ammoniaque	3,0
Acétate de potasse	3,0
Citrate acide de potasse	3,05

Troisième groupe.

Oxalate de potasse	3,9
Sulfate de potasse	3,9
Phosphate de potasse	4,0
Tartrate de potasse	4,0
Malate de potasse	4,1
Citrate acide de potasse	4,1

Quatrième groupe.

Citrate neutre de potasse	5,0

Cinquième groupe.

Malate de magnésie	1,9
Sulfate de magnésie	2,0

Sixième groupe.

Citrate de magnésie	3,9
Chlorure de magnésium	4,3
Chlorure de calcium	4,3

On voit que les valeurs des coefficients isotoniques sont à peu près dans le rapport 2 : 3 : 4 : 5.

Remarquons d'ailleurs que ces grandeurs varient proportionnellement au nombre d'atomes de métal ou d'acide que renferme la molécule saline :

	Coefficients isotomiques.
	—
Sels alcalins avec un atome de métal par molécule	3
— avec deux atomes de métal par molécule	4
— avec trois atomes de métal par molécule	5
Sels alcalino-terreux dérivés d'une molécule d'acide	2
— dérivés de deux molécules d'acide	4

Le coefficient isotonique de chacun de ces sels « est égal à la somme des coefficients partiels de toutes les parties composantes ». La valeur de ces coefficients est en effet :

Pour les acides	2
Pour les métaux alcalins	1
Pour les métaux alcalino-terreux	0

On verra plus loin que les rapports des coefficients isotoniques sont à peu près les mêmes que ceux des abaissements moléculaires du point de congélation des mêmes sels en solution aqueuse, abaissements qui ont été mesurés avec tant de précision par MM. de Coppet et Raoult (voy. § 9).

§ 7. — CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE DES DISSOLUTIONS SALINES.

M. Bouty a mesuré la conductibilité électrique des dissolutions très étendues des sels neutres. Il a reconnu qu'à partir d'une certaine limite de dilution, elle varie proportionnellement au poids du sel dissous. Les conductibilités des divers sels sont alors en raison inverse de l'équivalent, relation qui peut s'écrire sous la forme :

$$c = K\frac{p}{e},$$

K étant un coefficient constant pour tous les sels.

En faisant dans cette formule $p = e$, on voit de suite que la conductibilité devient constante. On est donc amené à formuler cette loi générale : *La conductibilité moléculaire de tous les sels neutres est la même.*

Les deux tableaux suivants résument les expériences de M. Bouty. Il a comparé les résistances de dissolutions contenant des proportions diverses de sels dissous aux résistances de dissolutions de chlorure de potassium d'une concentration identique. On reconnaîtra sans peine que le rapport de ces résistances varie avec la dilution. A mesure que la concentration diminue, il tend à se confondre avec le rapport des équivalents.

SELS HYDRATÉS OU FORMANT AVEC L'EAU DES COMBINAISONS DÉFINIES.

FORMULE DU SEL	ÉQUIVALENT	VALEURS DE r POUR DES CONCENTRATIONS DE				
		$\frac{1}{20}$	$\frac{1}{200}$	$\frac{1}{1000}$	$\frac{1}{4000}$	ρ
CaCl	55,5	1,071	0,998	0,932	0,880	0,745
KFl	58	»	0,999	0,959	0,912	0,778
$MnCl + 4HO$	99	2,070	1,868	1,673	1,567	1,329
$MgCl + 6HO$	101,5	1,824	1,645	1,541	1,402	1,362
$BaCl + 2HO$	122	2,114	1,857	1,772	1,558	1,638
$CuO,SO^3 + 5HO$	124,75	5,241	3,703	2,664	2,194	1,674
$Na,CO^2 + 10HO$	143	3,531	2,735	2,461	2,324	1,919
$ZnO,SO^3 + 7HO$	144	5,650	3,715	»	2,358	1,932
$CuO,AzO^5 + 6HO$	147,75	2,924	2,541	2,486	2,251	1,983
$ZnO,AzO^5 + 6HO$	149	2,842	2,569	2,533	2,345	2,000
$CdO,AzO^5 + 4HO$	155	3,144	2,796	2,701	2,559	2,081
$NaO,SO^3 + 10HO$	161	3,566	2,876	»	»	2,161

On voit que pour les sels hydratés la loi ne se vérifie que d'une façon approximative; c'est une limite vers laquelle tend la conductibilité à mesure que la dilution augmente. Il serait possible d'atteindre un degré de dilution tel que l'accord entre l'expérience et la théorie devînt à peu près satisfaisant.

SELS ANHYDRES.

FORMULE DU SEL	ÉQUIVALENT	VALEUR DE r POUR DES CONCENTRATIONS DE				
		$\frac{1}{20}$	$\frac{1}{200}$	$\frac{1}{1000}$	$\frac{1}{4000}$	ρ
AzH^4Cl	53,3	0,743	0,730	0,724	»	0,718
KCl	74,5	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
AzH^4O,AzO^5	80	1,203	1,134	1,156	1,133	1,074
KO,SO^3	87	1,507	1,338	1,257	1,182	1,169
KO,CrO^3	98	1,473	1,375	1,312	»	1,304
KO,AzO^5	101	1,555	1,431	1,371	»	1,356
KBr	119	1,472	1,536	1,531	»	1,597
KO,ClO^5	122,5	»	1,717	1,649	»	1,649
KO,ClO^7	138,5	»	1,898	1,867	»	1,859
AgO,SO^3	156	»	»	2,131	1,981	2,094
PbO,AzO^5	165,5	3,721	2,834	2,530	2,212	2,221
KI	166	2,132	2,202	2,108	»	2,233
AgO,AzO^5	170	2,865	2,408	2,408	2,149	2,281

M. Berthelot a fait observer que dans la loi constatée par M. Bouty, ainsi que dans les lois de Faraday, ce sont les équivalents et non les poids atomiques des corps qu'il faut prendre en considération. Il semble donc que les équivalents sont à la base des lois électro-chimiques et qu'ils permettent de leur donner une expression plus simple (1).

§ 8. — PROPRIÉTÉS OPTIQUES.

Couleur. — Les différentes couleurs des dissolutions salines sont trop connues pour qu'il soit utile de les rappeler. Signalons seulement quelques changements de coloration de ces dissolutions avec la température. La dissolution d'azotate ferrique, d'un jaune pâle quand elle a été préparée à froid, devient d'un brun orangé foncé quand on la porte à l'ébullition, et cette teinte persiste après le refroidissement. La dissolution violette d'alun de chrome chauffée entre 60 et 80 degrés devient verte; mais sous l'action du temps elle reprend progressivement sa teinte primitive. Enfin M. Gladstone a observé que la dissolution bleue de chlorure cuivrique devient verte quand on la porte à l'ébullition, et que la dissolution verte placée dans un mélange réfrigérant vire au bleu.

Ces phénomènes de changement de coloration du chlorure de cuivre ont donné lieu à des recherches intéressantes de la part de Rüdorff et de M. de Coppet. Les dissolutions étendues sont bleues; elles passent au vert dès que la concentration atteint une certaine limite. D'après les expériences de Rüdorff

(1) Lire à ce sujet la discussion entre M. Berthelot et M. Wurtz (*Comptes rendus*, t. XCVIII, p. 142, 176, 264 et 321).

sur la congélation de ces dissolutions, ce changement de couleur tient à une modification dans la constitution chimique du sel dissous ; la dissolution bleue contient l'hydrate CuCl, 12 HO, la dissolution verte l'hydrate CuCl,4 HO.

D'après M. de Coppet, il faut admettre que ce changement ne s'opère pas brusquement, et qu'il existe des solutions de concentration moyenne, contenant soit un mélange des deux hydrates, soit des hydrates intermédiaires. L'auteur considère les hydrates dissous comme ayant une tension de dissociation invariable pour chaque température, analogue à celle des hydrates solides. Quand le sel est susceptible de former deux hydrates, c'est l'hydrate le plus avancé qui se décompose d'abord quand on élève la température de la dissolution (voy. p. 263).

Cette théorie explique les changements de couleur qu'éprouve la dissolution de chlorure cuivrique par le changement de la concentration, ou par la variation de la température pour une concentration déterminée. M. de Coppet a vérifié ces conclusions par quelques expériences. Les solutions vertes à la température ordinaire, deviennent bleues par l'action d'un mélange réfrigérant. Les solutions bleues à froid verdissent par l'échauffement (1). Ce changement de coloration n'atteint d'ailleurs son maximum qu'au bout d'un certain temps.

Indices de réfraction. — Guidés par la théorie de l'émission, Biot et Arago avaient été conduits à admettre, entre l'indice de réfraction des gaz et leur densité, une relation constante $\frac{n^2-1}{d}$ qu'ils désignèrent sous le nom de *pouvoir réfringent.* Cette formule était erronée, ainsi qu'on s'en est aperçu quand on a cherché à l'étendre aux liquides et aux solides ; la faible valeur de l'indice de réfraction des gaz avait pu faire illusion à Biot et Arago en leur montrant un accord satisfaisant entre les résultats de l'expérience et les nombres déduits de leur théorie.

Depuis les travaux récents de Gladstone, Dale et Landolt, on admet que le *pouvoir réfringent* est représenté par l'expression $\frac{n-1}{d}$; cette constante n'est modifiée ni par la température, ni par la dilution. On peut donc calculer le pouvoir réfringent spécifique d'un mélange par une règle d'alliage.

Pouvoir rotatoire. — Biot a établi que, pour certaines dissolutions, le pouvoir rotatoire spécifique $\frac{\alpha}{ld}$ du composé à l'état solide varie en raison directe de la concentration. Les méthodes saccharimétriques reposent sur cette constance du coefficient $[\alpha]$. Mais la plupart des substances actives subissent une modification plus ou moins considérable dans leur pouvoir rotatoire par la dissolution. C'est ce qui a lieu notamment pour l'acide tartrique, ainsi que Biot l'a constaté.

(1) Voyez pour plus de détails l'article *Le cuivre et ses composés*, p. 42, dans le tome III de l'*Encyclopédie chimique*.

D'après des expériences plus récentes de M. Oudemans, le pouvoir rotatoire spécifique de la plupart des corps actifs varie considérablement quand on passe d'un dissolvant à un autre ou qu'on modifie la concentration de la dissolution. On en jugera par les nombres suivants extraits du mémoire de l'auteur :

Substances.	Dissolvant.	Poids de la substance dans 1 de dissolvant.	Pouvoir rotatoire spécifique.
Sulfate de cinchonine	Eau	0,014	+ 169
	Alcool	0,023	+ 191
	Alcool	0,055	+ 193
Nitrate de cinchonine	Eau	0,020	+ 154
	Alcool	0,022	+ 172
Chlorhydrate de cinchonine	Eau	0,016	+ 162
	Eau	0,026	+ 158
	Eau	0,031	+ 156
	Alcool à 93 pour 100	0,054	+ 175

Quand on mélange deux dissolvants, la valeur du pouvoir rotatoire spécifique n'est pas la moyenne de celles que l'on observe avec les dissolvants séparés. Cette anomalie est surtout remarquable pour les dissolutions de cinchonine dans des mélanges en proportions diverses d'alcool et de chloroforme.

§ 9. — CONGÉLATION DES DISSOLUTIONS SALINES.

Loi de Blagden.

Le point de congélation d'une dissolution saline est toujours inférieur à celui de l'eau pure. Blagden, à qui l'on doit les premières études précises sur ce phénomène, découvrit que, pour un certain nombre de dissolutions, « l'abaissement du point de congélation est proportionnel à la quantité de substance dissoute ». Soit C l'abaissement du point de congélation et M le poids de substance dissous dans 100 grammes, on pourrra exprimer les résultats trouvés par Blagden en disant que pour chacun de ces sels le rapport $\frac{C}{M}$ est constant et indépendant de la concentration de la dissolution.

Cette loi n'est vraie que pour un certain nombre de sels, tels que le chlorure de sodium et d'ammonium, l'azotate de potasse, etc. Pour d'autres substances, la proportionnalité n'existe plus entre l'abaissement du point de congélation et la concentration des dissolutions.

Blagden constata encore que, pour un même sel, la température de congélation de sa solution saturée est la même que celle du mélange réfrigérant formé par le mélange de ce sel avec la neige.

A une époque postérieure, Despretz conclut de ses expériences sur les dissolutions aqueuses que l'abaissement du point de congélation est à peu près proportionnel au poids de sel dissous (p. 251). Il remarqua d'ailleurs les irrégularités du point de solidification d'une dissolution donnée, même quand on l'agite. Il adopta, comme définition du degré de froid, la température constante

que l'on observe dès que le passage de l'état liquide à l'état solide est commencé. Dans ces conditions, le point de congélation est le même que le point de fusion.

De son côté, M. Dufour arrivait à des conclusions analogues : « Dans la congélation d'une dissolution aqueuse de corps solide, il n'y a jamais une séparation complète de la matière solide et du liquide;... l'abaissement du point de congélation pour les dissolutions à doses inégales d'une même substance est souvent proportionnel à la quantité de substance dissoute. Il y a toutefois des exceptions à cette loi. »

Expériences de Rüdorff.

Rüdorff a fait faire un pas important à l'étude de cette question. D'après lui, il y a lieu de distinguer les sels qui existent en dissolution dans l'eau à l'état *anhydre*, de ceux qui y sont combinés avec de l'*eau d'hydratation.* En tenant compte de cette eau d'hydratation dans le poids total du sel dissous, on arrive à cette conclusion générale : que l'abaissement du point de congélation des dissolutions aqueuses est proportionnel au poids de matière dissoute.

En d'autres termes, si le poids de matière M varie successivement, les valeurs correspondantes du rapport $\frac{C}{M}$ sont constantes ou en progression croissante. On peut donc poser l'équation $C = hM$ dans laquelle h est une constante qu'on détermine d'après la valeur moyenne des nombres trouvés expérimentalement pour le rapport $\frac{C}{M}$.

Dans le cas du chlorure de sodium on a $h = 0{,}6$ quand M est inférieur à 14. Pour les dissolutions plus concentrées, le rapport augmente à mesure que le poids de chlorure dissous est plus considérable. Mais en admettant que la constitution du sel subisse une modification et qu'il existe alors sous la forme de $NaCl + 2\,H^2O^2$, on retrouve un rapport constant $h = 0{,}342$. C'est par des considérations du même ordre que Rüdorff explique le passage au vert de la dissolution bleue du chlorure de cuivre, dès que la proportion de ce sel dépasse une certaine limite. Les dissolutions bleues contiennent l'hydrate $CuCl,12\,HO$; les dissolutions vertes, l'hydrate $CuCl,4\,HO$.

L'auteur termine son travail en faisant observer que ses conclusions sont d'accord avec celles qu'on peut déduire du travail de M. Wüllner sur les tensions de vapeur des dissolutions salines. Les conséquences identiques auxquelles on est ainsi conduit par deux voies distinctes, tendent donc à établir l'existence, dans les dissolutions salines, de sels anhydres et de sels hydratés.

Expériences de M. de Coppet.

M. de Coppet, en répétant les expériences de Rüdorff, a trouvé que pour les azotates de soude et d'ammoniaque les valeurs du rapport $\frac{C}{M}$ forment une progression décroissante à mesure que les valeurs correspondantes de M s'ac-

croissent. Pour expliquer cette anomalie, l'auteur a été conduit à admettre l'existence, dans les dissolutions, d'un mélange de deux ou plusieurs modifications de ces sels, « mélange dont les proportions relatives varient avec la température et le degré de concentration des dissolutions... Les dissolutions étendues contiendraient une proportion plus grande de la combinaison hydratée que les dissolutions plus concentrées ».

Il y aurait là, d'après M. de Coppet, un véritable phénomène de dissociation, comparable aux tensions des sels hydratés si bien étudiées par M. Debray. On peut admettre, par analogie, que les hydrates salins dissous possèdent de même une tension de dissociation invariable pour chaque température. De là ces deux conséquences :

1° « De deux dissolutions d'un même sel, de concentration différente, mais de température égale, la moins concentrée pourra contenir une proportion égale ou plus grande, mais jamais moindre, de son sel à l'état hydraté. »

2° « Si deux dissolutions d'un même sel, de concentration différente, mais de température égale, contiennent un sel hydraté partiellement décomposé, la dissolution la moins concentrée contiendra toujours une proportion plus grande de son sel à l'état hydraté. »

Enfin, si le sel peut former deux hydrates définis et que la tension de dissociation de l'hydrate inférieur soit moindre que celle de l'hydrate supérieur, c'est le second hydrate qui existera seul dans la liqueur, tant que la température n'aura pas atteint le point où la dissociation de cet hydrate peut commencer.

M. de Coppet, à la suite d'une longue série de déterminations, est arrivé à cette conclusion que les sels possédant une même constitution chimique « ont à peu près le même abaissement atomique du point de congélation ». D'après la valeur de cet abaissement on peut les répartir en cinq groupes, ainsi qu'il suit :

	Abaissements atomiques moyens.
1° Chlorures, bromures, iodures de potassium et de sodium, hydrates de potassium et de sodium	34
2° Chlorure de baryum, de strontium, de calcium, de cuivre, de manganèse	45
3° Azotates de potasse, de soude et d'ammoniaque	27
4° Carbonate de potasse, chromate de potasse, sulfate de potasse, sulfate d'ammoniaque	38
5° Sulfate de fer, de zinc, de magnésie, de cuivre	17

Expériences de M. Raoult.

M. Raoult, au lieu de se borner à employer l'eau comme dissolvant unique, a eu recours, dans ses remarquables travaux, à l'emploi de la benzine, de la nitrobenzine, de l'acide formique, de l'acide acétique, etc.

Il désigne par abaissement moléculaire le produit du poids moléculaire M

du composé par le *coefficient d'abaissement* A de la substance, c'est-à-dire par l'abaissement du point de congélation produit par 1 gramme de la substance dissoute dans 100 grammes du dissolvant. On a ainsi pour expression de l'abaissement moléculaire T :

$$MA = T.$$

Pour les substances organiques en dissolution étendue, M. Raoult a trouvé un abaissement moléculaire à peu près constant d'une valeur moyenne :

$$T = 18{,}5.$$

Sans nous arrêter aux résultats de ces expériences avec les divers dissolvants tels que benzine, acide acétique et qui se rattachent à la loi générale que nous formulerons plus loin, nous reproduisons le tableau suivant qui résume les déterminations de M. Raoult sur les sels en dissolution dans l'eau :

RETARD DU POINT DE CONGÉLATION DES SOLUTIONS FAITES DANS L'EAU.

SUBSTANCES DISSOUTES DANS L'EAU	FORMULES — H = 1, O = 16	POIDS MOLÉCULAIRES — M	COEFFICIENTS D'ABAISSEMENT — A	ABAISSEMENTS MOLÉCULAIRES — T = MA
Acide chlorhydrique	HCl	36,5	1,071	39,1
— bromhydrique	HBr	81,0	0,489	39,6
— azotique	$HAzO^3$	63,0	0,568	35,8
— perchlorique	$HClO^4$	100	0,387	38,7
— arsénique	H^3AsO^4	142	0,300	42,6
— orthophosphorique	H^3PhO^4	98	0,437	42,9
— sulfurique	H^2SO^4	98	0,389	38,2
— sélénieux	SeO^2	111	0,386	42,9
— fluosilicique	H^2SiFl^6	144	0,323	46,6
Hydrate de potasse	KHO	56	0,630	35,3
— de soude	$NaHO$	40	0,905	36,2
— de lithine	$LiHO$	24	1,558	37,4
Chlorure de potassium	KCl	74,5	0,451	33,6
— de sodium	$NaCl$	58,5	0,600	35,1
— de lithium	$LiCl$	42,5	0,866	36,8
— d'ammonium	AzH^4Cl	53,5	0,650	34,8
Iodure de potassium	KI	166	0,212	35,2
Bromure de potassium	KBr	119	0,295	35,1
Cyanure de potassium	$KAzC$	65	0,495	32,2
Prussiate jaune de potassium	K^4FeCy^6	422	0,110	46,2
— rouge de potassium	K^3FeCy^6	329,3	0,144	47,3
Nitroprussiate de sodium	$NaFeCy^5AzO$	262	0,179	46,8
Sulfocyanure de potassium	$KCyS$	97	0,342	33,2

SUBSTANCES DISSOUTES DANS L'EAU	FORMULES — $H = 1,\ O = 16$	POIDS MOLÉCULAIRES — M	COEFFICIENTS D'ABAISSEMENT — A	ABAISSEMENTS MOLÉCULAIRES — T = MA
Azotate de potassium......	$KAzO^3$	101	0,305	30,8
— de sodium.........	$NaAzO^3$	85	0,400	34,0
— d'ammonium.......	$Az^2H^4O^3$	80	0,400	32,0
Formiate de potassium.....	$KCHO^3$	84	0,419	35,2
Acétate de potassium......	$KC^2H^3O^2$	98	0,352	34,5
— de sodium.........	$NaC^2H^3O^2$	82	0,390	32,0
Carbonate de potassium....	K^2CO^3	138	0,303	41,8
— de sodium......	Na^2CO^3	106	0,380	40,3
Sulfate neutre de potassium.	K^2SO^4	174	0,224	39,0
— acide de potassium..	$KHSO^4$	104	0,334	34,8
— neutre de sodium...	Na^2SO^4	142	0,249	35,4
— d'ammonium.......	$Az^2H^8SO^4$	100	0,370	37,0
Borate de sodium (borax)...	$Bo^4O^7Na^2$	202	0,326	66,0
Chromate neutre de potassinm	K^2CrO^4	194,5	0,196	38,1
Bichromate de potassium...	$K^2Cr^2O^7$	298	0,146	43,7
Phosphate de sodium......	PhO^4Na^2H	142	0,260	37,9
Pyrophosphate de sodium...	$Ph^2O^7Na^4$	266	0,172	45,8
Oxalate neutre de potassium.	$K^2C^2O^4$	166	0,282	46,8
— de sodium...	$Na^2C^2O^4$	134	0,322	43,2
Tartrate neutre de potassium.	$K^2C^4H^4O^6$	226	0,160	36,2
— de sodium...	$Na^2C^4H^4O^6$	194	0,228	44,2
Tartrate acide de sodium...	$NaHC^4H^4O^6$	172	0,181	31,2
Hydrate de baryte	BaH^2O^2	171	0,290	49,7
— de strontiane......	StH^2O^2	121,5	0,396	48,2
— de chaux..........	CaH^2O^2	74	0,648	48,0
Chlorure de baryum.......	$BaCl^2$	208	0,233	48,6
— de strontium......	$StCl^2$	158,4	0,322	51,1
— de calcium.......	$CaCl^2$	111	0,450	49,9
— cuivrique........	$CuCl^2$	134,2	0,356	47,8
Azote de baryum..........	$BaAz^2O^6$	261	0,155	40,5
— de strontium........	$StAz^2O^6$	211	0,195	41,2
— de calcium..........	$CaAz^2O^6$	164	0,228	37,4
— de plomb...........	$PbAz^2O^6$	331	0,113	37,4
Formiate de baryum.......	$BaC^2H^4O^4$	227	0,212	48,2
Acétate de baryum.........	$BaC^4H^6O^4$	255	0,190	46,6
— de magnésium.....	$MgC^4A^6O^4$	174	0,274	47,8
Acide sulfureux...........	SO^2	64	0,312	20,0
— sulfhydrique........	H^2S	34	0,564	19,2
— arsénieux...........	AsO^3H^3	126	0,161	20,3
— métaphosphorique...	$HPhO^3$	80	0,263	21,7
— borique............	BoO^3H^3	62	0,331	20,5
Émétique................	$KSbC^4H^4O^7$	335	0,055	18,4
Cyanure mercurique.......	$HgCy^2$	252	0,069	17,5
Sulfate de magnésium......	$MgSO^4$	120	0,160	19,2
— de fer............	$FeSO^4$	76	0,242	18,4
— de zinc...........	$ZnSO^4$	80,7	0,225	18,2
— de cuivre..........	$CuSO^4$	76,6	0,226	18,0

Bien que les écarts soient ici beaucoup plus considérables qu'avec les autres dissolvants, on peut tirer de l'examen de ce tableau plusieurs conclusions importantes.

1° *L'abaissement moléculaire maximum des composés que l'eau ne dissocie pas est voisin de* 47. Si le chlorure de baryum présente un abaissement supérieur (48,6), c'est qu'on rapporte les résultats au sel anhydre ; en supposant, avec M. Rüdorff, qu'il existe dans ses dissolutions à l'état de $(2\,BaCl),2\,H^2O^2$, cet abaissement n'est plus que de 46,9.

2° *Les abaissements moléculaires de congélation se groupent autour des deux nombres* 37 et 18,5 *dont l'un est double de l'autre*. Les sels alcalins et alcalino-terreux, et en général tous ceux des acides forts et des bases fortes présentent l'abaissement moyen de 37.

L'abaissement anormal de 18,5 appartient aux acides faibles, aux sels métalliques ainsi qu'aux matières organiques.

De l'ensemble de ses recherches, M. Raoult tire les conclusions suivantes :

1° « Tout corps solide, liquide ou gazeux, en se dissolvant dans un composé défini liquide, capable de se solidifier, en abaisse le point de congélation. »

2° « Il y a, pour chaque dissolvant, un abaissement moléculaire *maximum* de congélation. Ce maximum est de 47 pour l'eau, 36 pour l'acide acétique, 29 pour l'acide formique, 50 pour la benzine, etc. D'où il suit qu'en divisant l'abaissement moléculaire d'un composé par son coefficient d'abaissement A, on peut assigner la valeur maximum de son poids moléculaire. »

3° « Dans tous les dissolvants, les abaissements moléculaires de congélation, dus aux différents composés dissous, se rapprochent tous de deux valeurs moyennes, variables suivant la nature du dissolvant, et dont l'une est double de l'autre. » C'est le plus grand des deux abaissements qui est le plus fréquent, aussi M. Raoult le considère-t-il comme l'abaissementnormal.

L'auteur croit pouvoir expliquer tous ces faits d'expérience en partant de l'hypothèse que « dans un poids constant d'un dissolvant déterminé, toutes les molécules physiques, de quelque nature qu'elles soient, produisent le même abaissement du point de congélation ». L'abaissement moléculaire serait dès lors proportionnel à l'état de désagrégation des corps dissous. Il y aura un abaissement *maximum* et égal pour tous les composés, si la molécule physique devient adéquate à la molécule chimique ; si chaque molécule physique provient de la condensation de deux molécules chimiques, l'abaissement observé sera moitié de l'abaissement maximum, il sera *anormal*. Enfin, si les molécules sont soudées trois à trois, l'abaissement sera plus faible encore, comme dans le cas de la dissolution du phénol dans l'eau.

Pour se rendre compte de l'influence du dissolvant, il faut diviser l'abaissement moléculaire T de chaque composé par le poids moléculaire M′ du dissolvant ; on ramène ainsi les résultats au cas où 1 molécule du corps est dissoute dans 100 molécules du dissolvant. On trouve ainsi que l'abaissement maximum, dans ces conditions, varie de 0°,59 à 0°,65 pour les divers dissolvants autres que l'eau ; soit en moyenne 0°,63.

Pour l'eau, au contraire, l'abaissement calculé de cette façon est égal à 2°,61.

De là cette conclusion que les molécules physiques de ce liquide sont constituées par l'agrégation de plusieurs molécules chimiques. En divisant l'abaissement maximum 47 par 18×4, on trouve un quotient égal à 0,65, nombre très rapproché de la moyenne 0,63 des autres dissolvants.

On peut donc, pour expliquer l'abaissement anormal de congélation des dissolutions aqueuses, supposer avec M. Raoult « *que les molécules d'eau sont soudées 4 à 4*, du moins au voisinage de zéro ». La loi générale de congélation des dissolvants peut alors s'énoncer ainsi :

« Si l'on dissout 1 molécule quelconque dans 100 molécules d'un liquide quelconque de nature différente, on détermine, dans le point de congélation de ce liquide, un abaissement qui est toujours à peu près le même et voisin de 0,63.

» Conséquemment, l'abaissement du point de congélation d'une dissolution étendue d'un titre quelconque, est sensiblement égal au produit qu'on obtient en multipliant 63 par le rapport qui existe entre le nombre des molécules dissoutes et celui des molécules dissolvantes. »

Sels des métaux biatomiques. — M. Raoult conclut d'un ensemble de déterminations sur ce groupe de sels que : « Tous les sels neutres, résultant de l'action des acides *monobasiques* sur les oxydes des métaux alcalino-terreux et terreux biatomiques, produisent un abaissement moléculaire de congélation compris entre 41 et 48 ; moyenne, 45.

» Tous les sels neutres résultant de l'action des acides *bibasiques* sur les mêmes oxydes produisent un abaissement moléculaire de congélation compris entre 18 et 22 ; moyenne, 20. »

En comparant ces nombres à ceux obtenus pour les sels alcalins, on reconnaît de suite que la substitution de 2 atomes de métal alcalin à 1 atome d'un métal biatomique, dans la molécule d'un sel dissous, abaisse le point de congélation d'une quantité à peu près constante, voisine de 20.

Le tableau suivant met en évidence cette curieuse relation :

				Différence.
$Ba,2HO$	49,7	$2(K,HO)$	70,6	20,9
$Ba,2ClO^3$	44,1	$2(K,ClO^3)$	66,4	22,3
$Ba,2AzO^3$	40,5	$2(K,AzO^3)$	62,6	21,1
$Ba,2PH^2O^2$	50,7	$2(K,PH^2O^2)$	72,2	21,5
$Br,2CHO^2$	49,0	$2(K,CHO^2)$	70,4	21,4
$Ba,2C^2H^3O^2$	49,2	$2(K,C^2H^3O^2)$ ...	69,0	19,8
Ba,Cl^2	48,7	$2(K,Cl)$	67,2	18,6
Ba,I^2	51,0	$2(K,I)$	70,4	19,4
Mg,SO^4	19,2	K^2,SO^4	39,0	19,8
Mg,CrO^4	19,5	K^2CrO^4	38,9	19,4
$Mg,C^4H^4O^4$	23,9	$Na,C^4H^4O^4$	45,1	21,2
$Ba,C^4H^4O^5$	20,1	$K^2,C^4H^4O^5$	41,9	21,8

M. Debray a fait, au sujet du mémoire de M. Raoult, quelques critiques que nous croyons devoir reproduire. Les moyennes 20 et 40 autour desquelles l'auteur cherche à ramener toutes ses déterminations, s'écartent trop des nombres

observés ; la relation générale qu'il a déduite de ses expériences n'est donc pas suffisamment appuyée sur les faits. Les solutions aqueuses, à supposer que cette moyenne fût acceptable, ne peuvent rentrer dans la loi générale qu'à la condition d'admettre pour l'eau une molécule physique composée de 4 molécules chimiques ; cette hypothèse, invoquée pour expliquer une anomalie, ne s'appuie sur aucune preuve décisive. La justesse de ces observations vient d'ailleurs d'être reconnue par l'auteur, qui a modifié ses premiers énoncés de manière à les mettre en harmonie avec les faits observés.

A la suite de nouvelles recherches sur les abaissements des points de congélation produits par les sels des métaux polyatomiques que l'eau ne décompose pas, M. Raoult conclut :

1° Que le remplacement d'un métal monoatomique par une quantité équivalente d'un métal polyatomique, dans 1 équivalent de sel dissous dans 100 grammes d'eau, diminue l'abaissement du point de congélation d'environ 10,5;

2° Que le remplacement d'un acide monobasique fort par un acide bibasique fort, dans 1 équivalent de sel dissous, diminue l'abaissement d'environ 14.

On peut déduire de là la valeur absolue des abaissements de congélation des radicaux salins, en admettant « qu'il y a un rapport constant entre les abaissements partiels des radicaux électro-positifs et électro-négatifs de même atomicité ».

On trouve ainsi :

	Abaissements partiels.
Radicaux électro-négatifs monoatomiques (Cl,Br...).........	20
— biatomiques.......................	11
— monoatomiques (H, K, Na).........	15
— polyatomiques....................	8

M. Raoult a appliqué ces notions au calcul des abaissements moléculaires de congélation d'un grand nombre de sels. Les résultats observés et calculés concordent. Il en conclut « que l'abaissement moléculaire de congélation des sels des acides monobasiques et bibasiques est sensiblement la somme des abaissements moléculaires partiels de leurs radicaux électro-positifs et électro-négatifs ».

La loi générale de congélation n'est donc pas applicable aux sels dissous dans l'eau, ainsi que M. Debray l'avait fait remarquer ; mais, en revanche, elle s'applique à leurs radicaux constitutifs comme s'ils étaient séparés et simplement mélangés dans les dissolutions.

Cette sorte d'autonomie des radicaux ressort également des expériences de MM. Favre et Valson, sur les modules des densités et des capillarités des solutions salines. Les sels sont donc désagrégés par l'action de l'eau.

Sels doubles. — En comparant les abaissements moléculaires des sels doubles avec la somme des abaissements des sels constituants, M. Raoult a observé, dans certains cas, un écart assez considérable entre ces deux nombres. Ainsi, A désignant l'abaissement produit dans 100 grammes d'eau par 1 molé-

cule de sel double, et S la somme des abaissements produits séparément dans le même poids d'eau par les sels constituants, on trouve :

	A	S
	—	—
$2 AmCl + 2 HgCl$..........	68,4	90,1
$2 NaCl + 2 PtCl^2$...........	54,2	96,3
$2 KI + 2 HgI$..............	50,8	90,0 (?)
$2 KCy + 2 HyCy$..........	57,3	81,9
$KCy + AgCy$.............	31,1	66,0 (?)

Ces sels doubles ne sont donc pas entièrement décomposés par l'eau, conclusion conforme aux chaleurs considérables de formation de ces sels, d'après les mesures thermiques de M. Berthelot.

Les abaissements moléculaires d'un grand nombre de sels doubles, tels que les aluns, les sulfates doubles et les chlorures doubles de la série magnésienne, sont sensiblement égaux à la somme des abaissements des sels constituants. Ils sont donc presque complètement dissociés par l'action de l'eau, comme l'indiquait d'ailleurs l'effet thermique presque nul correspondant au mélange des dissolutions des sels séparés.

§ 10. — POINTS D'ÉBULLITION ET TENSIONS DE VAPEUR.

Expériences de Legrand. — Le point d'ébullition de l'eau est retardé par la présence de sels en dissolution. La température de ce point fixe s'élève avec la proportion de ceux-ci; elle atteint un maximum dès que le liquide est saturé.

Legrand a déterminé ce retard pour un certain nombre de sels. Voici, d'après lui, le point d'ébullition de diverses solutions saturées :

Sels dissous.	Quantité de sel pour 100 d'eau.	Température d'ébullition.
—	—	—
		degrés.
Chlorure de sodium..............	41,2	108,4
— de potassium...........	59,4	108,3
— de baryum.............	60,1	104,4
Carbonate de soude..............	48,5	104,63
Phosphate de soude...............	112,6	106,6
Chlorate de potasse..............	61,5	104,2
Nitrate de potasse................	335,1	115,9
— de soude.................	224,8	121
— d'ammoniaque...........	∞	180
— de chaux.................	362,2	151
Chlorhydrate d'ammoniaque.......	88,9	114,2
Chlorure de strontium............	117,5	117,85
— de calcium..............	325	179,5
Tartrate de potasse...............	296,2	114,67
Carbonate de potasse.............	205	135
Acétate de soude.................	209	124,37
— de potasse...............	798,2	169

En opérant sur des dissolutions non saturées, on remarque, que la température d'ébullition s'élève constamment à mesure que l'eau s'évapore; elle ne

devient fixe qu'à partir du moment où la liqueur atteint le point de saturation. Voici, d'après Legrand, le tableau des proportions de chlorure de sodium correspondant à des retards donnés du point d'ébullition :

Retard d'ébullition.	Quantité de sel par 100 d'eau.
—	—
0,0	0,0
0,5	4,4
1,0	7,7
1,5	10,8
2,0	13,4
2,5	15,9
3,0	18,3
3,5	20,7
4,0	23,1
4,5	25,5
5,0	27,7
5,5	29,8
6,0	31,8
6,5	33,9
7,0	35,8
7,5	37,7
8,0	39,7
8,4	41,2

Karsten, Bischof, Gerlach, ont obtenu des nombres voisins de ceux de Legrand.

Expériences de Wüllner. — M. Wüllner a mesuré la tension de vapeur des dissolutions salines aux températures inférieures à leur point d'ébullition. Les liqueurs étaient renfermées dans la branche fermée d'un baromètre tronqué, dont la branche ouverte communiquait avec un réservoir d'air à pression variable ; on comparait les forces élastiques des vapeurs de ces dissolutions à celle de la vapeur émise par l'eau pure. Les résultats concordent avec les nombres de Magnus et de Regnault.

M. Wüllner a reconnu que la tension de vapeur de ces dissolutions est inférieure à celle de l'eau et qu'elle obéit à la loi suivante : « La diminution de la tension de la vapeur émise par la dissolution est exactement proportionnelle à la quantité de sel dissous dans un poids d'eau constant. » La valeur absolue de cette diminution est d'autant plus grande que la température est plus élevée. En prenant pour variable indépendante la tension f de la vapeur de l'eau pure, on a, pour la valeur d de la diminution que lui fait subir chaque unité de poids de sel dissous dans 100 parties d'eau, les formules empiriques :

Sel marin	$\delta = 0{,}00601f$
Sulfate de soude	$\delta = 0{,}00236f$
Nitrate de soude	$\delta = 0{,}00315f + 0{,}000000907f^2$
Chlorure de potassium	$\delta = 0{,}00390f + 0{,}000000538f^2$
Sulfate de potasse	$\delta = 0{,}00383f + 0{,}000001900f^2$
Nitrate de potasse	$\delta = 0{,}00196f + 0{,}000001080f^2$

M. Wüllner insiste sur ce fait que la tension de vapeur d'une solution de sulfate de soude n'éprouve pas de changement à 33 degrés, comme on aurait dû s'y attendre d'après l'opinion, généralement admise, que le sel dissous est hydraté aux températures inférieures à 33 degrés et anhydre aux températures supérieures

D'après Regnault, la diminution de la tension de vapeur du mélange de deux dissolutions salines serait égale à la somme de leurs diminutions de tension individuelle. Cette assertion est en désaccord avec les expériences de M. Wüllner. Ainsi, pour le mélange des dissolutions de sel marin et de sulfate de soude, on devrait avoir dans l'hypothèse de Regnault :

$$\delta = 0{,}00601f + 0{,}00236f = 0{,}00837f,$$

tandis que M. Wüllner a trouvé par expérience :

$$\delta = 0{,}00934f - 0{,}0000013f^2.$$

On constate le même écart pour le mélange de nitrate de potasse et de nitrate de soude ; enfin, la différence est encore plus marquée pour les mélanges des sels dont les acides et les bases diffèrent. Ajoutons toutefois que la diminution de la force élastique du mélange est en raison directe de la quantité des deux sels dissous dans l'eau à parties égales.

M. Wüllner, ayant ainsi démontré que la diminution de la tension de la vapeur émise par une dissolution saline est proportionnelle à la quantité de sel anhydre dissous, a recherché s'il en est de même pour d'autres hydrates cristallisés, notamment pour les hydrates de potasse et de soude.

La diminution de tension des solutions de potasse n'est pas proportionnelle au poids d'hydrate fondu qu'elles renferment. Mais cette proportionnalité apparaît nettement si l'on suppose que la potasse dissoute est combinée avec 4 équivalents d'eau. On est donc conduit à admettre dans les liqueurs l'existence de l'hydrate $KO + 5HO$. Les expériences faites sur les dissolutions d'hydrate de soude tendent de même à prouver qu'elles renferment l'hydrate $NaO + 4HO$.

Enfin, les diminutions de tension observées sur les dissolutions de chlorure de calcium, sont proportionnelles aux quantités d'hydrate cristallisé $CaCl,6HO$ correspondant au poids de chlorure anhydre dissous. Il semble donc que ces liqueurs contiennent tout formé l'hydrate à 6 équivalents d'eau.

On voit par là que la loi de proportionnalité de la diminution de la tension de vapeur d'eau et du poids de sel dissous, ne se vérifie qu'à la condition d'admettre que les hydrates stables, dans l'état cristallisé, existent réellement dans les dissolutions.

§ 11. — CHALEURS SPÉCIFIQUES.

Expériences de Person. — En étudiant les variations des chaleurs spécifiques des dissolutions salines de concentrations diverses, Person a reconnu : 1° que la chaleur spécifique de ces dissolutions est toujours moindre que celle des

composants; cette relation n'est d'ailleurs constante qu'à la condition de considérer le sel comme existant à l'état liquide dans la dissolution; 2° que la diminution de la chaleur spécifique n'est proportionnelle ni à l'affinité du sel pour l'eau, ni à la contraction qui accompagne la dissolution; 3° que cette diminution varie régulièrement avec les proportions relatives du sel et du dissolvant, et paraît atteindre un maximum quand ce rapport se rapproche de l'unité.

Expériences de Marignac.— M. Marignac a mesuré avec une grande précision les chaleurs spécifiques d'un grand nombre de solutions salines. Il résulte de l'ensemble de ses recherches que cette grandeur est constante, pour chaque degré de dilution, entre 20 et 50 degrés. Le savant chimiste termine son travail par les considérations suivantes, que nous croyons devoir reproduire textuellement, eu égard à leur haute importance :

« Si nous comparons les diverses séries les unes avec les autres, il est impossible de méconnaître un certain degré de parallélisme. Les bases se rangeraient le plus souvent dans le même ordre. Mais cependant on rencontre de très nombreuses exceptions à cette règle.

» Ainsi, tandis que les solutions d'acide chlorhydrique et d'acide azotique présentent des chaleurs spécifiques inférieures à celles des sels alcalins correspondants, c'est l'inverse qui a lieu pour les acides sulfurique, chromique, oxalique et acétique. Tandis que les divers azotates de la série magnésienne ne diffèrent les uns des autres que de quantités insignifiantes et qu'il en est de même pour les sulfates de mêmes bases, nous voyons, au contraire, de très grandes différences pour leurs chlorures et leurs acétates. Les chaleurs moléculaires du chlorure et de l'acétate de zinc, surpassent de 20 à 40 unités, celles des sels de soude correspondants; au contraire, celles du sulfate et de l'azotate de zinc sont inférieures de 15 à 30 unités à celles des sels de soude. Ces exemples suffisent pour montrer que les chaleurs spécifiques des solutions ne dépendent pas uniquement de la nature de l'acide et de la base des sels.

» En comparant successivement les sels de soude à ceux de toutes les autres bases, on établit la différence moyenne de leurs chaleurs moléculaires. Comparant ensuite les chlorures aux autres sels de même base on détermine également la différence moyenne résultant du remplacement des acides les uns par les autres.

» Connaissant ces différences (correspondant à ce que MM. Favre et Valson ont appelé les *modules des densités* pour les solutions salines), et partant des solutions de chlorure de sodium, dont les chaleurs spécifiques peuvent être considérées comme bien connues, il est facile de calculer les chaleurs moléculaires que présenteraient les diverses solutions salines, si tous les genres de sels formaient réellement sous ce rapport des séries régulières et parallèles. Comparant ensuite les valeurs ainsi calculées aux chaleurs moléculaires déterminées par l'expérience, on arrive au résultat suivant :

» Pour la moitié environ des sels étudiés, les différences entre les chaleurs moléculaires réelles et les chaleurs calculées par l'hypothèse précédente, ne dépassent pas la limite des erreurs admissibles. Mais il y a presque autant de

cas où ces différences ne peuvent en aucune façon être attribuées à des erreurs d'observation, et l'on trouve à peu près autant de sels pour lesquels la chaleur moléculaire réelle dépasse la valeur moyenne, que de sels pour lesquels elle lui reste inférieure.

» On citera particulièrement les deux séries suivantes de substances présentant les plus grands écarts :

En plus.	*En moins.*
Zn^2Cl^2	H^2Cl^2
Cu^2Cl^2	H^2O^2,Az^2O^{10}
K^2O^2,Az^2O^{10}	Cd^2O^2,Az^2O^{10}
H^2O^2,S^2O^6	Zn^2O^2,Az^2O^{10}
$H^2O^2,2\,C^4H^3O^3$	Zn^2O^2,S^2O^6
$Zn^2O^2,2\,C^4H^3O^3$	$K^2O^2,2\,C^4H^3O^3$
$Ni^2O^2,2\,C^4H^3O^3$	K^2O^2,C^4O^6
H^2O^2,C^4O^6	Ni^2Cl^2
$H^2O^2;Cr^2O^6$	Ni^2O^2,Az^2O^{10}
$Az^2H^8O^2,Cr^2O^6$	

» On doit ajouter que ces différences, rapportées aux chaleurs moléculaires, sont à peu près du même ordre de grandeur pour les solutions à 50, 100 et 200 molécules d'eau ; par conséquent, en réalité, si on les rapportait aux chaleurs spécifiques de ces solutions, elles correspondraient à des écarts quatre fois plus considérables pour les premières que pour les dernières. Ce fait prouve bien qu'elles ne sont point dues à des erreurs d'expériences.

» D'ailleurs l'inspection du tableau précédent paraît établir suffisamment que la cause des anomalies ne peut être cherchée dans la tendance plus ou moins prononcée de certains sels à se combiner avec l'eau, de manière à former des hydrates définis cristallisables ; car on ne voit pas de différence bien marquée sous ce rapport, entre les deux séries de sels indiquées dans ce tableau et caractérisées par le sens inverse dans lequel elles s'écartent de la moyenne. On peut encore citer à l'appui de cette observation les faits suivants :

» La différence entre les chaleurs moléculaires du sulfate et du chlorure de potassium est exactement la même que celle qu'on observe entre le sulfate et le chlorure de sodium, bien que le sulfate de potasse soit anhydre, tandis que celui de soude prend 10 équivalents d'eau de cristallisation.

» Il y a identité presque absolue de chaleur moléculaire pour les solutions de sulfate et de chromate de potasse, et de même pour celles d'acide sulfurique et d'acide chromique.

» Or, si les deux sels de potasse sont également caractérisés comme sels anhydres, il est difficile au contraire de trouver deux corps plus différents l'un de l'autre, quant à leur affinité pour l'eau, que les deux acides ; car l'acide chromique cristallise à l'état anhydre, par la simple évaporation de ses dissolutions dans l'air sec, à la température ordinaire.

» Nous pouvons donc conclure, en résumé, que la chaleur spécifique des solutions dépend en grande partie de la nature des acides et des bases de sels, mais qu'elle n'en dépend pas uniquement ; en sorte qu'on ne peut pas la cal-

culer d'après leur composition. Elle peut être modifiée d'une manière importante par d'autres causes, spéciales à chaque sel, et dont la nature demeure inconnue. Ces causes ne paraissent pas en rapport avec la tendance plus ou moins grande des sels à se combiner avec l'eau pour former des hydrates définis et cristallisables.

» Les expériences confirment, pour la plupart des sels, l'observation faite par tous les auteurs qui se sont occupés du même sujet, savoir que les chaleurs spécifiques des solutions salines sont fort inférieures à la somme des chaleurs spécifiques de leurs éléments (sels et eau séparés). Cependant elles établissent que ce n'est point une loi générale, car la plupart des acétates présentent une relation inverse, particulièrement ceux de zinc, de plomb et de nickel. Les solutions d'acide acétique présentent la même anomalie, et ce fait est d'autant plus remarquable que, dans ce cas, nous pouvons réellement comparer la chaleur spécifique des dissolutions à celle des éléments pris eux-mêmes à l'état liquide, tandis que pour les sels proprement dits, on ne peut introduire dans le calcul de la somme que la chaleur spécifique des sels solides. »

M. Berthelot attribue l'écart observé entre les chaleurs spécifiques des dissolutions salines et celles de leurs composant, eau et sel anhydre, à l'existence d'hydrates définis dans les dissolutions, hydrates qui sont d'ordinaire partiellement dissociés.

M. Marignac a déterminé les chaleurs spécifiques des dissolutions de mélanges salins. Les nombres obtenus sont sensiblement égaux à la somme des chaleurs spécifiques des sels simples que renferment les dissolutions; cette règle subsiste même pour les couples salins qui peuvent se combiner en donnant naissance à des sels doubles. Il n'y a d'exception que pour les sels acides dont la chaleur spécifique est supérieure à celle de leurs éléments, ainsi que M. Marignac l'a constaté pour les solutions de bisulfate de soude.

§ 12. — CHALEURS DE DISSOLUTION.

Expériences de Person.

Graham a mesuré le premier l'effet thermique produit par la dissolution des sels dans l'eau. Mais, comme il a négligé de déterminer en même temps les chaleurs spécifiques des dissolutions et d'introduire les corrections du refroidissement, les nombres qu'il a déduits de ses expériences sont inexacts.

Person, en reprenant ces mesures avec plus de soin est arrivé aux conclusoins suivantes : La dissolution d'un certain nombre de sels (chlorure de sodium, azotates de potasse et de soude) absorbe une quantité de chaleur d'autant plus considérable qu'elle s'opère à température plus basse. Ainsi, la dissolution de 1 gramme de chlorure de sodium absorbe $13^{Cal},5$, entre 16 et 18 degrés, alors que vers zéro elle en absorbe $18^{Cal},5$. Ce phénomène est dû à la différence des chaleurs spécifiques de la dissolution et des substances séparées. Dans l'exemple précédent, la chaleur absorbée par 1 gramme de sel marin et 7,28 d'eau envisagés séparément est de $20\,(0{,}214 + 7{,}28) = 150$ calories pour

un échauffement de zéro à 20 degrés; tandis que la dissolution saline n'absorberait pour le même intervalle de température, que $20 \times 8{,}28 \times 0{,}872 =$ $144^{Cal},4$. La dissolution du sel absorbera donc $5^{Cal},6$ de moins à la température de 20 degrés qu'à zéro, et on peut calculer aisément que la chaleur de dissolution serait nulle vers 70 degrés.

Person a constaté que le sel marin fondu et coulé très chaud absorbe, pour se dissoudre, $0^{Cal},28$ de moins, pour une même température, que le sel cristallisé à froid ou soumis à un refroidissement lent. Ce phénomène est analogue à ce qu'on observe pour le soufre trempé et les alliages brusquement refroidis.

La dilution des dissolutions absorbe de la chaleur : l'absorption, qui est de $18^{Cal},82$ pour la dissolution de 1 partie de sel dans 14,77 d'eau, tombe à 8,5 quand on emploie une proportion d'eau quatre fois moindre. Il en résulte que l'absorption correspondant à une certaine dilution de la dissolution primitive, peut surpasser l'absorption observée pendant la formation de cette dissolution. Il y a là un phénomène de désagrégation dont l'effet vient s'ajouter au froid produit par le passage du sel à l'état liquide. C'est cette chaleur additionnelle que Person propose de désigner sous le nom de *chaleur latente de dilution.*

A l'appui de cette manière de voir, l'auteur a comparé la chaleur de fusion avec la chaleur de dissolution. La fusion de 1 gramme d'azotate de potasse exige 49 calories; il en faut 69 pour le dissoudre dans 5 parties d'eau, et sa dissolution dans 20 parties en absorbe 86.

Il y a lieu de tenir compte de l'action chimique, qui s'accompagne d'un dégagement de chaleur, parfois assez considérable pour compenser et au delà l'effet inverse de la chaleur latente de dilution, si bien que l'absorption totale correspondant à la dissolution peut devenir inférieure à la chaleur de fusion du sel anhydre. On peut citer, comme exemples de ce dernier cas, le phosphate de soude dont les chaleurs de dissolution et de fusion sont à peu près égales, et le chlorure de calcium qui exige plus de chaleur pour sa fusion que pour sa dissolution.

A mesure que la proportion d'eau augmente, le froid produit par la dilution tend à l'emporter sur la chaleur due à l'action chimique. Il n'y a d'exception que pour le chlorure de calcium; mais cet excès tend vers une limite qui paraît atteinte quand la proportion d'eau dépasse 12 fois le poids du sel.

Variation de la chaleur de dissolution avec la température.

M. Berthelot a démontré que « la différence entre les quantités de chaleur dégagées par une même réaction, à deux températures distinctes, est égale à la différence entre les quantités de chaleur absorbées par les composants et par leurs produits, pendant l'intervalle des deux températures ».

Soit Qt la chaleur dégagée par la réaction à la température initiale t, QT la chaleur dégagée à la température T, U la chaleur absorbée pour porter séparément les composants de t à T, V la chaleur absorbée pour ramener les produits de la réaction T à t; la relation générale ci-dessus peut s'écrire :

$$(1) \qquad QT - Qt = U - V.$$

L'expression U-V représente la variation de la chaleur de combinaison.

Les termes généraux U et V peuvent se décomposer en termes individuels correspondant aux corps du système initial et du système final. Chacun de ces termes comprend la chaleur absorbée par les changements d'état, sans changement de température, et la chaleur absorbée par les changements de température sans changement d'état.

On obtient ainsi une formule très compliquée. Mais si dans l'intervalle T-t, il ne se produit aucun changement d'état dans le système initial ou le système final, le facteur U-V se réduit à la différence entre les chaleurs spécifiques des deux systèmes multipliée par l'intervalle des températures :

$$(2) \qquad U - V = (\Sigma c - \Sigma c^1)(T - t).$$

La chaleur dégagée dans une réaction pourra donc varier ou même changer de signe suivant les grandeurs relatives des deux termes $\Sigma c - \Sigma c_1$; elle est constante dans l'intervalle T-t, si

$$\Sigma c = \Sigma c_1.$$

Généralement, l'écart entre les sommes des chaleurs spécifiques des composants et des composés est peu considérable, et, par suite, la variation de la chaleur de combinaison est négligeable.

Quand on a fait réagir les corps à l'état dissous et que les produits de la réaction restent en solution, la chaleur dégagée ne varie pas, croît ou décroît, suivant que l'on a :

$$U = V, \quad \text{ou} \quad U > V, \quad \text{ou} \quad U < V,$$

c'est-à-dire :

$$\Sigma c = \Sigma c_1, \quad \text{ou} \quad \Sigma c < \Sigma c_1, \quad \text{ou} \quad \Sigma c < \Sigma c_1.$$

Comme on a généralement $U > V$ ou $U < V$, la chaleur de combustion varie le plus souvent avec la température.

Ces prémisses posées, il sera facile d'expliquer pourquoi la chaleur de dissolution des sels anhydres change de grandeur et même de signe avec la température. Si l'on désigne par c la chaleur spécifique du sel solide, par c' celle de l'eau employée à le dissoudre, et par c_1 celle de la solution saline, la formule générale devient :

$$(3) \qquad QT = Qt + (c + c' - c_1)(T - t).$$

On a vu plus haut qu'en général la chaleur spécifique moléculaire d'une dissolution saline étendue est inférieure à la somme des chaleurs spécifiques de ses composants. Les chaleurs spécifiques des solutions décroissent avec la dilution et finissent par devenir inférieures à celle de l'eau pure.

M. Berthelot a déduit de ces faits d'expérience la conclusion suivante :

Soit, C la chaleur spécifique moléculaire du sel solide ; nH^2O^2 la quantité d'eau employée pour dissoudre l'équivalent du sel, et $18n$ la chaleur spécifique moléculaire de cette eau ; $18n + K$ la chaleur spécifique moléculaire de la dissolution saline.

Il vient :

$$(4) \qquad U - V = (18n + C - 18n - K)(T - t) = (C - K)(T - t).$$

D'après les observations des expérimentateurs, on a $K < C$ et, pour une dilution suffisante, $K < 0$; dans le dernier cas, K tend vers une limite $-a$ quand $18n$ est considérable.

Pour les dissolutions très étendues, la valeur de K peut donc s'exprimer par la relation :

$$(5) \qquad K = C - \frac{(C + a)\, 18n}{18n + b},$$

et la formule (4) devient :

$$(6) \qquad U - V = \frac{(C + a)\, 18n}{18n + b}(T - t).$$

Les quantités a et b sont généralement positives et très petites par rapport à $18n$; l'expression U-V est par suite toujours positive.

Examinons maintenant les conséquences qu'on peut tirer de ces formules :

Il résulte de la formule (4), que si un sel anhydre, en se dissolvant dans une grande quantité d'eau à $t°$, absorbe Qt calories, cette absorption croîtra à la température T, si $T < t$; elle décroîtra au contraire si $T > t$, et sera nulle si

$$T - t = \frac{Qt}{C - K}.$$

A toutes les températures supérieures à la valeur de T qu'on peut tirer de cette expression, il y aura un dégagement de chaleur croissant avec la température.

On peut donc conclure avec M. Berthelot, que « l'effet thermique de toute dissolution d'un sel anhydre qui absorbe de la chaleur en se dissolvant dans une grande quantité d'eau, doit changer de signe à une certaine température ».

Le savant chimiste a vérifié expérimentalement cette conséquence de sa théorie.

Ainsi, la dissolution d'un équivalent de sulfate de soude dans 200 H^2O^2, dégage $0^{Cal},390$ à 21°,5 et en absorbe $-0,095$ à $+3°,2$. L'inversion du signe thermique a lieu vers $+7$ degrés.

Le carbonate de potasse cristallisé absorbe $-0^{Cal},122$ à 17°,7 et en dégage $+0,120$ à $+32$ degrés quand on le dissout dans 180 H^2O^2. La température de l'inversion correspond à $+25$ degrés.

A l'aide de la formule précédente, on peut calculer la température à partir de laquelle la dissolution des sels anhydres dégagerait de la chaleur. M. Berthelot a trouvé ainsi que

KCl dissous dans 100 H^2O^2 devra produire un effet nul vers...			130 degrés.
AzO^6Na dissous dans 100 H^2O^2	—	—	160 —
AzO^6K dissous dans 100 H^2O^2	—	—	200 —

Pour les sels anhydres, dont la dissolution dans une grande quantité d'eau dégage de la chaleur, cette quantité de chaleur croîtra si $T < t$; elle décroîtra si $T > t$, et deviendra nulle si

$$T = t - \frac{Qt}{C - K}.$$

Pour toutes les températures inférieures à cette valeur de t, la dissolution absorbera de la chaleur ; mais cette absorption ne peut être, dans la plupart des cas, vérifiée par l'expérience, la température d'inversion étant généralement plus basse que le point de congélation de la dissolution saline.

Mesure des chaleurs de dissolution.

Chaleur de dissolution des sels peu solubles. — La chaleur de dissolution d'un corps solide étant égale et de signe contraire à la chaleur qui correspond à sa précipitation, on avait cru qu'il suffisait de mesurer cette seconde quantité pour connaître la première, dans les cas où l'insolubilité du composé s'opposait à des mesures directes.

Cette méthode est incorrecte. On verra plus loin que la chaleur mise en jeu dans la combinaison d'une base et d'un acide est variable avec la dilution. D'autre part, les précipités amorphes, une fois formés, ne persistent pas dans leur état initial; ils subissent des changements rapides dans leur cohésion, et ces modifications sont parfois accompagnées d'un dégagement de chaleur considérable, ainsi que nous l'avons fait remarquer à propos de la précipitation de l'iodure d'argent.

La mesure des chaleurs de dissolution n'offre donc de signification précise que pour les corps cristallisés. Les méthodes proposées par M. Berthelot à cet effet, reposent toutes sur le principe de l'équivalence calorifique des transformations chimiques; « on part d'un état initial défini pour arriver à un état final également défini, en parcourant deux cycles complets de transformations différentes ».

Voici les principaux procédés employés :

1° On produit une réaction identique sur le corps solide et sur le corps dissous, en ramenant les deux liqueurs à la même dilution.

2° On peut employer le système des précipitations fractionnées (1).

3° On opère la double décomposition sous des dilutions différentes (2).

(1) *Ann. de chim. et de phys.* (5), t. VIII, p. 46.
(2) *Ibid.*, p. 47.

4° On a recours à la sursaturation en mélangeant deux liqueurs qui ne se troublent que par l'addition d'une trace de sel solide. Ce procédé est très convenable pour les sulfates de chaux et de strontiane et pour le tartrate de chaux (1).

Les nombres obtenus par M. Berthelot sont très variables d'un sel à l'autre; ils correspondent tantôt à un dégagement, tantôt à une absorption de chaleur, ainsi qu'on l'observe pour les composés très solubles. On en jugera par les résultats suivants :

	Cal.
L'hydrate de chaux CaO,HO, dégage vers 15 degrés.....	+ 1,5
Le chlorure de plomb PbCl, absorbe..................	— 3,0
Le picrate de potasse $C^{12}H^{2}K(AzO^{4})^{3}O^{2}$..............	— 10,0
Le perchlorate de potasse $ClO^{8}K$	— 12,0

La chaleur de dissolution du sulfate de strontiane et du gypse varie avec la température. Elle est nulle à la température ordinaire, positive au-dessous de 15 degrés et négative au-dessus de 25 degrés. Ces phénomènes sont d'accord avec les lois que nous avons exposées dans le paragraphe précédent.

Chaleur de dissolution des sels simples récemment fondus. — Les sels récemment fondus ne possèdent pas toujours, après leur solidification, la même chaleur de dissolution que les sels desséchés ; ils ne reviennent qu'à la longue à leur état définitif.

La première observation de ce phénomène est due à Person, qui a constaté un écart de $0^{Cal},09$ entre le chlorure de sodium récemment fondu et le sel cristallisé. MM. Berthelot et Isloway ont déterminé les chaleurs de dissolution des sels fondus : 1° immédiatement après le refroidissement; 2° après les avoir conservés deux mois à la température ordinaire. Ils ont comparé ces chaleurs avec celles des sels simplement desséchés. Ils ont trouvé les écarts suivants :

	Dissous aussitôt. Cal.	Après 2 mois. Cal.
KCl..............	+ 0,17	+ 0,02
KBr..............	+ 0,21	»
KI...............	+ 0,09	»
NaCl.............	+ 0,18	+ 0,01
BaCl.............	+ 0,03	»
SrCl.............	+ 0,08	+ 0,22
CaCl.............	+ 0,15	»
HgCl.............	+ 0,4	»
HgBr.............	+ 0,3	»
HgI..............	+ 1,5 (sel jaune)	»
$SO^{4}K$............	+ 0,15	+ 0,00
$SO^{4}Na$ (sel vitreux).	+ 0.47	+ 0,26
$CO^{3}K$............	+ 0,17	+ 0,07
$CO^{3}Na$...........	+ 0,35	+ 0,28

Les sels récemment fondus retiennent donc en général une quantité appréciable de leur chaleur de fusion

(1) *Ann. de chim. et de phys.* (5), t. IV, p. 107.

Chaleur de dissolution des sels doubles récemment fondus. — Les sels doubles anhydres formés par fusion peuvent se diviser en deux catégories. Un certain nombre d'entre eux présentent une chaleur de dissolution moindre que la somme de celles de leurs composants. D'autres, au contraire, présentent une chaleur de dissolution plus grande que la somme de celles de leurs composants. Les sels de cette seconde catégorie sont instables, et l'écart observé tend à s'annuler avec le temps. Voici, d'après MM. Berthelot et Isloway, les écarts relatifs à un certain nombre de sels doubles :

	Dissous aussitôt. Cal.	Après 2 mois. Cal.
KCl + KBr	+ 0,58	+ 0,51
KCl + KI	+ 0,81	+ 0,07
KCl + NaCl	+ 0,94	+ 0,80
KCl + BaCl	— 1,50	+ 1,43
KCl + CaCl	— 1,25	— 1,22
KCl + MgCl	— 1,30	— 1,41
NaCl + BaCl	— 0,20	+ 0,07
BaCl + SrCl	+ 0,6	+ 0,45
BaCl + CaCl	+ 0,37	+ 0,12
SrCl + CaCl	+ 1,80	+ 1,69
$SO^4K + SO^4Na$	+ 0,54	+ 0,41
$SO^4K + 2SO^4Na$	+ 1,18	+ 0,84
$SO^3K + SO^4Ba$	+ 0,56	+ 0,35
$2SO^4Na + SO^4Ba$	+ 0,87	+ 0,01
$SO^4K + SO^4Sr$	+ 1,05	+ 0,43
$CO^3K + CO^3Na$	— 1,77	— 1,98
$CO^3K + CO^3Ba$	+ 1,12	+ 1,36
$CO^3Na + CO^3Ba$	— 0,16	+ 0,32

Résultats numériques. — Les chaleurs de dissolution des sels sont de la plus haute importance dans la statique chimique, les quantités de chaleur absorbées ou dégagées étant parfois assez considérables pour changer le signe thermique de la réaction. C'est pourquoi nous reproduirons ici les tableaux relatifs aux chaleurs de dissolution des bases et des sels haloïdes. Quant aux chaleurs de dissolution des oxysels, le lecteur les trouvera dans la cinquième partie, consacrée à l'histoire des principaux genres de sels. Tous ces tableaux sont empruntés à l'ouvrage de M. Berthelot (*Mécanique chimique*, t. I, p. 525 à 540).

DISSOLUTION DES BASES.

	Cal.
$KHO^2 + 200H^2O^2$. à 11 degrés, dégage	+ 12,46
$KHO,H^2O^2 + 200H^2O^2$	+ 3,60
$KHO^2,2H^2O^2 + 200H^2O^2$	— 0,03
$NaHO^2 + 150H^2O^2$ à 10°,5	+ 9,78
$NaHO^2,H^2O^2 + 150H^2O^2$	+ 6,5
$CaO + 1100H^2O^2$ à 16 degrés	+ 9,05
$CaO + 2$ à $3000H^2O^2$	+ 9,5
$CaO,HO + 1100H^2O^2$	+ 1,5
$BaO + 350H^2O^2$ à 15 degrés	+ 14,0
$BaO,HO + 350H^2O^2$	+ 5,1
$BaHO^2,9HO + 350H^2O^2$	— 7,1
$SrO + 600H^2O^2$ à 16 degrés	+ 13,4
$SrO,HO + 600H^2O^2$	+ 4,8
$SrHO^2,9HO + 600H^2O^2$	— 7,5

CHALEURS DE DISSOLUTION DES SELS HALOÏDES ET COMPOSÉS ANALOGUES.

Chaleurs de dissolution vers 15 degrés (*), dans 200 H^2O^2 environ.

NOMS	FORMULES	ÉQUIVALENTS	CHALEUR DE DISSOLUTION
Chlorure de potassium	KCl	74,6	— 4,2 — 4,4
— de sodium (**)	NaCl	58,5	— 1,1
— de lithium	LiCl	42,5	+ 8,4
— de thallium	ThCl	239,5	—10,1
Bromure de potassium	KBr	119,1	— 5,4 — 5,2
— de sodium	NaBr	103	— 0,3 — 0,2
— de sodium hydraté	NaBr,4 HO	139	— 4,45— 4,7
Iodure de potassium (***)	KI	167,1	— 5,3 — 5,2 — 5,1
— de sodium	NaI	186	+ 1,3 + 1,2
— de sodium	NaI,4 HO	222	— 4,0
Fluorure de potassium	KF	58,1	— 3,1
— de sodium	NaF	42	— 0,2
Cyanure de potassium	KCy	65,5	— 2,9
Sulfure de potassium	KS	55,5	+ 5,3
Chlorhydrate d'ammoniaque	AzH^4Cl	53,5	— 4,0
Bromhydrate d'ammoniaque	AzH^4Br	98	— 4,4
Iodhydrate d'ammoniaque	AzH^4I	145	— 3,5
Fluorhydrate d'ammoniaque	AzH^4F	37	— 1,5
Cyanhydrate d'ammoniaque	AzH^4Cy	44	— 4,4
Sulfhydrate de sulfure d'ammonium	AzH^4S,HS	51	— 3,25
Chlorure de baryum	BaCl	104	+ 0,8 + 1,1 + 1,0
— de baryum hydraté	BaCl,2 HO	122	— 2,6 — 2,5
Bromure de baryum	BaBr	148,5	+ 2,5
— de baryum hydraté	BaBr,2 HO	164,5	— 2,1
Iodure de baryum	BaI,7 HO	258	— 3,4
Chlorure de strontium	SrCl	79,3	+ 5,5 + 5,6
— de strontium hydraté	SrCl,6 HO	133,3	— 3,6 — 3,7
Bromure de strontium	SrBr	123,8	+ 8,0
— de strontium hydraté	SrBr,6 HO	177,8	— 3,4
Chlorure de calcium	CaCl	58,5	+ 9,4 + 9,1 + 8,7
— de calcium hydraté	CaCl,6 HO	112,5	— 1,3 — 1,6 — 2,2
Bromure de calcium	CaBr	100	+12,2
— de calcium hydraté	CaBr,6 HO	154	— 0,5
Iodure de calcium	CaI	147	+13,8
Chlorure de magnésium	MgCl	47,5	+17,9
— de magnésium hydraté	MgCl,6 HO	101,5	+ 1,5
— d'aluminium	Al^2Cl^3	132,9	+76,3 + 76,85 ou 25,5 × 3
Bromure d'aluminium	Al^2Br^3	267,4	+ 85,3 ou 28,4 × 3

(*) La température de la dissolution n'est pas tout à fait la même pour les diverses déterminations de ce tableau et des suivants, non plus que la proportion d'eau.

(**) NaCl + 21 HO; — 0,5.

(***) KI + 16 HO absorbe — 4,0.

NOMS	FORMULES	ÉQUIVALENTS	CHALEUR DE DISSOLUTION
Iodure d'aluminium	Al^2I^3	408,4	+ 89,0 ou 29,7 × 3
Chlorure de manganèse	MnCl	63	+ 8,0
— de manganèse hydraté	MnCl,4 HO	99	+ 0,8
— de fer (proto)	FeCl	63,5	+ 9,0
— de fer (proto) hydraté	FeCl,4 HO	99,5	+ 1,4
— de fer (per)	Fe^2Cl^3	161,5	+31,7 ou 10,6 × 3
— de cobalt	COCl	65	+ 9,2
— de cobalt hydraté	COCl,6 HO	119	+ 1,4
— de nickel	NiCl	65	+ 9,6
— de nickel hydraté	NiCl,6 HO	119	— 0,6
— de zinc	ZnCl	68	+ 7,8 + 7,5 + 8,0
Bromure de zinc	ZnBr	112,5	+ 7,5
Iodure de zinc	ZnI	159,5	+ 5,8 + 5,65
Chlorure de cadmium	CdCl	91,5	+ 1,5
— de cadmium hydraté	CdCl,2 HO	109,5	+ 0,4
Bromure de cadmium	CdBr	136	+ 0,2
— de cadmium hydraté	CdBr,4 HO	172	— 3,7
Iodure de cadmium	CdI	183	— 0,5
Chlorure de cuivre (bi)	CuCl	67,2	+ 5,5
— de cuivre (bi) hydraté	CuCl,2 HO	85,2	+ 2,2
Bromure de cuivre	CuBr	111,7	+ 4,1
Chlorure de plomb	PbCl	139	— 3,0 — 3,4
Bromure de plomb	PbBr	183,5	— 5,0
Chlorure de mercure (bi)	HgCl	135,5	— 1,5 — 1,6
— double de mercure	HgCl,KCl,HO	219,1	— 8,2
Bromure de mercure et de potassium	HgBr,KBr	299,1	— 4,9
Iodure de mercure et de potassium	HgI,KI	493,1	— 5,0
Cyanrue de mercure et de potassium	HgCy	126	— 1,5
— de mercure et de potassium	HgCy,KCy	191,5	— 7,0
Chlorure d'étain (proto)	SnCl	94,5	+ 0,4 — 0,2
— d'étain (proto)	SnCl,2 HO	102,5	— 2,6
— d'étain (bi) liquide	$SnCl^2$	130	+15,0 + 14,3
— d'étain et de potassium	$SnCl^2$,KCl	204,6	— 1,7
Bromure d'étain (proto)	SnBr	139	— 0,8
— d'étain (bi)	$SnBr^2$	219	+ 8,3
Chlorure de titane liquide	$TiCl^2$	96	+28,9
Cyanure d'argent et de potassium	AgCy,KCy	199,5	— 8,55
— de fer et de potassium	Cy^3K^2Fe	184,2	— 6,0
— de fer et de potassium hydraté	Cy^3K^2Fe,3 HO	211,2	— 8,5
Chlorure platineux et chlorure de potassium	PtCl,KCl	208,7	— 6,1
Chlorure platineux et chlorure d'ammonium	PtCl,AmCl	187,6	— 4,2
Chlorure platinique et chlorure de potassium	$PtCl^2$,KCl	244,2	— 6,9
Chlorure platinique et chlorure de sodium	$PtCl^2$,NaCl	228,1	+ 4,3

NOMS	FORMULES	ÉQUIVALENTS	CHALEUR DE DISSOLUTION
Chlorure platinique et chlorure de sodium	$PtCl^2,NaCl,6HO$	282,1	— 5,3
Bromure platinique et bromure de potassium	$PtBr^2,KBr$	377,7	— 6,1
Bromure platinique et bromure de sodium	$PtBr^2,NaBr$	361,6	+ 5,0
Bromure platinique double hydraté	$PtBr^2,NaBr,6HO$	415,6	— 4,3
Chlorure palladeux double	$PdCl,KCl$	163,1	— 6,8
— palladique double	$PdCl^2,KCl$	198,6	— 7,5
— d'or (per)	Au^2Cl^3	310,5	+ 4,45
— d'or (per) hydraté	$Au^2Cl^3,4HO$	346,5	— 1,7
— d'or (chlorhydrate de per)	$Au^2Cl^3,HCl,3H^2O^2$	401	— 5,8
Bromure d'or (per)	Au^2Br^3	436	— 3,8
— d'or (bromhydrate de per)	$Au^2Br^3,HBr,5H^2O^2$	697	—11,4
Chlorhydrate d'oxyammoniaque	AzH^3O^2,HCl	69,5	— 3,3
Sel de platosammine	$PtCl,2AzH^3,HO$	177,1	— 4,4

Relations générales entre les chaleurs de dissolution des sels et leur composition chimique.

Les considérations suivantes sont empruntées au grand ouvrage de M. Berthelot, sur la *Mécanique chimique* (t. I, p. 530 et 540).

Pour les sels solides, on remarque que, tandis qu'un certain nombre d'entre eux, tels que les chlorures de sodium, de thallium et d'ammonium, se dissolvent avec absorption de chaleur, d'autres tels que le chlorure de lithium et les sels haloïdes de magnésium, de manganèse, de fer, de cobalt, de nickel, de cuivre, etc., se dissolvent avec dégagement de chaleur. Le signe et la valeur absolue des chaleurs de dissolution n'offrent d'ailleurs aucun rapport simple.

On constate des relations semblables entre les oxysels. Ainsi, les sels de potasse, de soude, d'ammoniaque, de baryte, de plomb et d'argent, se dissolvent généralement avec absorption de chaleur, tandis que la dissolution des sels anhydres de chaux, de manganèse, de zinc et de cuivre s'accompagne d'un dégagement de chaleur.

Comparons maintenant les chaleurs de dissolution des *sels formés par un même acide.*

La différence entre un certain nombre de sels de potasse et de soude est à peu près contante :

Azotates	8,3 — 4,8 = 3,6
Chlorures	4,2 — 1,1 = 3,1
Sulfates	3,0 + 0,4 = 3,4
Picrates	10,0 — 6,4 = 3,6

Mais cet écart s'accroît jusqu'à 5, 6 et même jusqu'à 8, entre les oxalates acides, les chlorates, les bromures, les iodures et les perchlorates, tandis qu'il diminue jusqu'à 1 et même 0,2 entre les fluorures, les benzoates, les acétates, les carbonates, les formiates et les oxalates.

L'écart entre la chaleur de dissolution des sels de soude et d'ammoniaque est peu considérable dans les séries suivantes :

Azotates.......	4,7 — 6,5 = — 1,5
Chlorures.....	1,1 — 4,0 = — 2,9
Sulfates.......	0,4 — 1,3 = — 1,7
Oxalates.......	4,3 — 8,0 = — 1,8 × 2
Bicarbonates...	4,3 — 6,3 = — 2,0
Picrates.......	6,4 — 8,7 = — 2,3
Formiates.....	0,5 — 2,9 = — 2,4

Cet écart peut atteindre 4,0 et jusqu'à 5,8 entre les benzoates, les valérates, les acétates, les bromures et les iodures.

Ces différences varient d'ailleurs avec la température, par suite des valeurs diverses du terme U—V pour chacun des sels que l'on compare. M. Berthelot a calculé ces valeurs, d'après les formules de la page 277, pour un certain nombre de sels dans un même état de concentration.

Il a trouvé :

$KCl + 100H^2O^2$	$U - V = + 37,9t$
$NaCl + 100H^2O^2$	$+ 24,5t$
$AmCl + 100H^2O^2$	$+ 29t$
$AzO^6K + 100H^2O^2$	$U - V = + 33t$
$AzO^6Na + 100H^2O^2$	$+ 33t$
$AzO^6Am + 100H^2O^2$	$+ 28,6t$
SO^4K	$U - V = + 43t$
SO^4Na	$+ 29t$
SO^4Am	$+ 33t$

On voit que pour une différence de température t, l'écart entre les chaleurs de dissolution des chlorures de potassium et de sodium varie de $13,4 \times t$. A 100 degrés, l'écart n'est donc plus que de $1^{Cal},8$ au lieu de $3^{Cal},1$ à la température ordinaire. L'écart total entre les sulfates à 100 degrés se réduit à 2,0, tandis que l'écart entre les azotates reste à peu près invariable pour l'intervalle de température compris entre zéro et 100 degrés.

La comparaison des différences entre les chaleurs de dissolution des *sels formés par une même base* en s'unissant avec divers acides, donne lieu à quelques remarques intéressantes. Ainsi, la chaleur de dissolution des azotates est généralement supérieure à celle des chlorures correspondants. Voici la grandeur de quelques-uns de ces écarts :

Sels de K = 4,1 ; Na = 3,5 ; Am = 2,2 ; Sr = 8,1 ;
Sels de Ba = 5,4 ; Pb = 2,1 ; Th = 0 sensiblement.

Cet écart s'accroît de 0,5 pour les sels de K et diminue pour les sels de Na entre zéro et 100 degrés; il est à peu près constant pour les deux sels ammoniacaux.

L'écart entre le chlorure et le cyanure de potassium est de $+1^{Cal},3$; il est de $-0^{Cal},3$ pour les sels d'ammonium correspondants et devient nul pour le chlorure et le cyanure de mercure.

Les chaleurs de dissolution des sels organiques homologues présentent les écarts suivants :

	K	Na	Am	Ba
Formiates.........	— 0,9	— 0,5	— 2,9	— 1,2
Acétates..........	+ 3,2	+ 4,2	+ 0,25	+ 2,6
Propionates.......	»	»	»	+ 3,4
Butyrates.........	»	+ 4,2	»	»
Valérates.........	+ 7,3	+ 7,35	+ 3,7	»

La chaleur de dissolution s'accroît donc, à mesure que l'équivalent s'élève, mais sans suivre une progression régulière.

« Il y a dans tous ces faits, dit M. Berthelot, l'indice d'une certaine analogie entre les réactions de l'eau sur les séries de sels analogues au point de vue chimique... Les faits observés suffisent pour montrer que le travail de désagrégation produit dans l'acte de la dissolution d'un sel, offre une certaine relation avec sa composition chimique, les différences d'équivalent correspondant souvent aux différences thermiques. Mais la loi paraît fréquemment masquée par le concours d'autres circonstances, difficiles à faire entrer en compte d'une manière précise : telles sont la forme cristalline différente des sels solides et leur cohésion inégale; telle est encore la formation de certains hydrates salins dissemblables, dans les dissolutions; telle est enfin, et surtout, l'influence inégale exercée par les chaleurs spécifiques des liqueurs (lesquelles paraissent être d'ailleurs en relation avec ces hydrates), sur la variation que les chaleurs de dissolution éprouvent avec la température. »

Relation entre la chaleur de dissolution et la tension de vapeur.

Kirchoff a fait connaître une formule qui exprime la chaleur dégagée ou absorbée par une dissolution en fonction des tensions de vapeur de cette dissolution aux diverses températures.

M. Moutier a montré que les résultats des expériences de Person, sur la chaleur absorbée par la dissolution des sels, concordent avec les nombres correspondants calculés en appliquant la formule de Kirchoff aux tensions des vapeurs des solutions salines observées par Wüllner.

La formule de Kirchoff est :

$$dQ = \text{ATVF} \frac{d}{dt} \log. \left(\frac{F}{f}\right) dm,$$

dQ représentant la chaleur absorbée par l'addition d'un poids d'eau dm à la température t;

A, l'équivalent calorique du travail $\frac{1}{425}$;

T, la température à partir du zéro absolu;

V, le volume spécifique de la vapeur d'eau saturée à la température t;

F, la tension maximum de la vapeur d'eau à la même température.

Effets de la dilution.

Quand on dilue les solutions concentrées, la valeur U—V reste généralement positive, ainsi que M. Berthelot l'a démontré.

Si l'on ajoute en effet $n_1 H^2O^2$ à la dissolution de l'équivalent de sel dans nH^2O^2, on aura pour variation de la chaleur de dilution :

$$U - V = \{(18n + K + 18n_1) - [18(n + n_1) + K_1]\}(T - t) = K - K_1)(T - t).$$

D'après ce qu'on a vu, on aura presque toujours $K > K_1$. Substituant dans cette formule les valeurs K et K_1 fournies par la relation (5) de la page 277, il vient :

$$U - V = (C + a)b\left(\frac{1}{18n + b} - \frac{1}{18n + 18n_1 + b}\right)(T - t).$$

Toutes les fois que $K - K_1 > 0$, et c'est le cas le plus général, la chaleur absorbée par la dilution décroîtra donc tant que la chaleur initiale s'abaissera; elle décroîtra, au contraire, à mesure que la température s'élèvera, et deviendra nulle à la température T, définie par la relation :

$$T - t = \frac{Qt}{K - K_1}.$$

A toutes les températures supérieures à cette limite la dilution dégagera de la chaleur.

On remarquera que la valeur $T - t$, et par suite celle de T, est d'autant plus élevée, que la différence entre K et K_1 est plus faible. Ceci revient à dire que pour une dilution initiale considérable, la température d'inversion n'a qu'une existence théorique.

M. Berthelot a vérifié expérimentalement les conclusions précédentes. Il a constaté expérimentalement les changements de signe de la dilution d'un certain nombre de solutions salines, avec la température initiale. Ainsi :

$NaO,HO + 8,78 H^2O^2$ additionné de $75 H^2O^2$	à $+ 9^\circ,5$	absorbe......	— 0,280
	à $+ 24^\circ,0$	dégage.......	+ 0,17
$KO,HO + 55,3 H^2O^2$ additionné de $56 H^2O^2$	à $+ 11^\circ,5$	absorbe......	— 0,021
	à $+ 24^\circ,0$	dégage.......	+ 0,050

Quand la dilution dégagera de la chaleur, on observera des phénomènes thermiques inverses à mesure que la température initiale s'abaissera, on verra la quantité de chaleur diminuer, puis devenir nulle, pour un abaissement suffisant.

M. Berthelot a déterminé les chaleurs de dilution d'un certain nombre de solutions acides et alcalines.

Pour l'ammoniaque il a trouvé que « $AzH^3 + nH^2O^2$ dégage, pour une dilution qui l'amène à $200\,H^2O^2$, à la température de 14 degrés, une quantité de chaleur exprimée par la formule :

$$Q = \frac{1,27}{n}.$$

» Cette formule représente une hyperbole équilatère. Ainsi la *chaleur dégagée par la dilution est en raison inverse de la quantité d'eau déjà unie avec l'ammoniaque.* »

Les valeurs correspondantes pour les hydracides ou les alcalis concentrés peuvent s'exprimer par des formules analogues. Ainsi la dilution des solutions $HCl + nH^2O^2$ (n étant égal à 8 ou 10) dégage :

$$Q = \frac{11,62}{n}.$$

Pour l'acide bromhydrique, on a :

$$Q = \frac{12,06}{n} - 0,20;$$

pour l'acide iodhydrique :

$$Q = \frac{11,74}{n} - 0,50;$$

pour l'acide sulfurique SO^4H, quand on l'étend de nHO vers 18 degrés :

$$Q = \frac{n}{n + 1,86}\, 9,0 \quad \text{(Thomsen)},$$

ou

$$Q = \frac{n}{n + 1,59}\, 8,96 \quad \text{(Pfaundler)}.$$

La dilution des solutions de potasse jusqu'à $n = 11$, peut s'exprimer par :

$$Q = \frac{23}{n^2}.$$

Au delà, il faut ajouter à cette valeur le terme $-\frac{23}{10n}$ qui représente la valeur de Q à partir de $n = 32$.

La chaleur de dilution de la soude s'exprime également par :

$$Q = \frac{23}{n^2},$$

tant que la dilution est inférieure à $5,6\,H^2O^2$.

Au-dessus de $18\,H^2O^2$, il convient d'introduire le terme correctif $-\frac{23}{2n}$ qui représente la limite vers laquelle tend la valeur de Q pour une dilution considérable.

Donnons enfin, d'après M. Berthelot, le tableau comparatif des chaleurs dégagées par l'union d'équivalents d'eau successifs aux acides et aux alcalis (1).

(1) *Mécanique chimique*, t. I, 403.

ACIDES ET BASES + EAU : ÉQUIVALENTS SUCCESSIFS.

	ACIDE AZOTIQUE — AzO^6H	ACIDE SULFURIQUE — SO^4H	ACIDE CHLORHYDRIQUE — HCl	POTASSE — KHO^2	SOUDE — $NaHO^2$	AMMONIAQUE — AzH^3
+ 1[er] HO dégage.............	+ 2,00	+ 3,14	»	»	»	»
2e HO.....................	+ 1,31	+ 1,54	»	»	»	»
3e HO.....................	+ 0,82	+ 0,87	»	»	»	2 × 0,40
4e HO.....................	+ 0,70	2 × 0,50 (4e et 5e)	»	»	»	
5e et 6e HO...............	+ 2 × 0,55	4 × 0,23 (6e à 9e)	2 × 0,77	»	» 1,0 (6e)	2 × 0,09
7e et 8e HO...............	+ 2 × 0,31		2 × 0,51	2 × 0,45	2 × 0,48	4 × 0,03
9e et 10e HO..............	+ 2 × 0,19	»	2 × 0,28	2 × 0,23	»	
11e au 20e HO.............	+ 10 × 0,065	10 × 0,065	10 × 0,13	10 × 0,07	»	»

On reconnaît que la chaleur dégagée par l'addition de chaque nouvel équivalent d'eau décroît en progression géométrique, pendant que les équivalents d'eau croissent en progression arithmétique. On peut donc exprimer le phénomène par la fonction :

$$Q = \frac{A}{\rho^n},$$

C étant voisin de l'unité et de la forme $\frac{n l}{n+b}$.

Hess avait cru d'abord que les chaleurs dégagées dans ces divers phénomènes étaient multiples d'une même unité. Mais un examen attentif du tableau ci-dessus montrera le néant de cette hypothèse. Ainsi que le fait observer M. Berthelot, l'écart entre les valeurs numériques relatives à l'acide sulfurique, à l'acide chlorhydrique et à la potasse est considérable, et il faut renoncer à l'idée séduisante des proportions calorifiques multiples.

Mélanges réfrigérants.

Les notions précédentes permettent de donner la théorie des mélanges réfrigérants. Ces mélanges peuvent se diviser en trois classes. Les premiers s'obtiennent en mêlant à l'eau les sels solides dont la dissolution absorbe une quantité notable de chaleur. Les seconds sont formés par un mélange intime de neige ou de glace et d'un sel solide ou d'un acide étendu. Les derniers s'obtiennent en faisant agir les acides étendus sur certains hydrates solides.

Voici la liste des mélanges les plus usuels :

1° MÉLANGES DE SELS ET D'EAU.

		Abaissement du thermomètre.
Chlorhydrate d'ammoniaque cristallisé	5 parties.	de + 10° à — 12°
Azotate de potasse	5 —	
Eau	16 —	
Azotate d'ammoniaque	1 —	de + 10° à — 13°
Carbonate de soude	1 —	
Eau	1 —	
Azotate d'ammoniaque	1 —	de + 10° à — 15°
Eau	1 —	

2° MÉLANGES DE NEIGE ET DE SEL OU D'ACIDE ÉTENDU.

		Abaissement du thermomètre.
Neige	1 partie.	de 0° à — 15°
Sel marin	1 —	
Neige	3 —	de 0° à — 28°
Chlorure de calcium hydraté	4 —	
Neige	3 —	de 0° à — 28°
Potasse	4 —	
Neige	1 —	de — 6° à — 15°
Acide sulfurique étendu	1 —	

3° MÉLANGES DE SELS ET D'ACIDES ÉTENDUS.

		Abaissement du thermomètre.
Sulfate de soude	3 parties.	de + 10° à — 16°
Acide azotique étendu	2 —	
Sulfate de soude	5 —	de + 10° à — 16°
Acide sulfurique étendu	4 —	
Sulfate de soude	8 —	de + 10° à — 17°
Acide chlorhydrique	5 —	
Sulfate de zinc pulvérisé	1 —	de + 10° à — 7°
Acide chlorhydrique	1 —	

Le froid produit par l'action de l'eau sur l'azotate d'ammoniaque est dû à la dissolution. Il n'en est plus de même pour les deux autres mélanges de ce groupe. Il se produit dans ce cas une double décomposition, les sels neutres formés par l'union des acides forts et de l'ammoniaque étant décomposés à peu près complètement par les carbonates de potasse et de soude (Berthelot).

On obtient ainsi une dissolution renfermant du chlorure ou de l'azotate de potasse, et du carbonate d'ammoniaque. C'est la décomposition de ce dernier par l'eau qui produit l'absorption de chaleur; et la dissolution du carbonate de soude vient encore augmenter cet effet. On reviendra sur cette propriété du carbonate d'ammoniaque dans la cinquième partie du présent ouvrage.

L'emploi des mélanges du second groupe repose sur le principe des *actions préalables*. L'acide ou le sel employé se combine avec une partie de l'eau en donnant un hydrate. Cette première action dégage de la chaleur; mais l'hydrate qui a pris naissance dissout ensuite l'excès de neige, et la fusion de celle-ci continue jusqu'à formation d'une solution saturée de l'acide ou du sel. Le froid produit est d'autant plus intense que la quantité d'eau requise pour cette dissolution est plus considérable; il est limité par le point de congélation de la solution saline. En théorie, l'abaissement de température ne peut dépasser 79 degrés, nombre qui correspond à la chaleur de fusion de l'eau solide.

Il est d'ailleurs aisé de calculer le degré de froid qu'on peut obtenir par le mélange, à poids connus, de neige et d'acide sulfurique. Si la quantité de neige du mélange correspond à $n\,HO$, l'abaissement de température produit par sa liquéfaction sera $n \times 0{,}715$. D'autre part, l'acide employé $SO^4H + nHO$ donne, par sa combinaison à nHO liquide, une quantité de chaleur qu'il est facile d'évaluer. La différence entre ces deux nombres, divisée par la chaleur spécifique du mélange final, donnera l'abaissement produit.

Donnons un exemple de ce calcul : Soit un mélange de neige et d'acide sulfurique bihydraté cristallisé, composé de 3 parties d'acide et de 8 de neige, ou en équivalents de $SO^4H,HO + 17HO$. L'effet thermique obtenu est la somme de trois effets : la fusion de l'acide, la fusion de la glace et la combinaison de l'acide liquéfié avec l'eau.

Les deux premiers effets absorbent de la chaleur, le troisième en dégage; leur somme algébrique correspond à une absorption de chaleur :

La fusion de SO^4,HO absorbe...........	— 1,840	— 9,015
Celle de $17HO$........................	— 12,155	
L'union de SO^4H,HO avec $17HO$ (les 2 corps liqudes) dégage....................	+ 4,900	

Pour obtenir l'abaissement de température correspondant, il faut diviser cette absorption de chaleur par le produit du poids de la solution finale par sa chaleur spécifique $211 \times 0,813 = 171,3$. On trouve ainsi 52,6.

Si l'acide hydraté était employé à l'état liquide, l'absorption ne scrait plus que — $7^{Cal},155$ et l'abaissement correspondant — 42 degrés. Enfin l'abaissement serait encore plus considérable avec des composants préalablement refroidis (1).

En pratique, cet abaissement est limité, comme on l'a dit, par le point de congélation du mélange. Aussi observe-t-on un écart notable entre les valeurs théoriques et les résultats de l'expérience.

Voici, d'après Rüdorff, les abaissements les plus considérables observés avec divers mélanges de sels et de neige. Ils coïncident avec le point de congélation de la solution saline.

	Proportion de sel pour 100 de neige.	Température du mélange.
Sulfate de potasse................	10	— 1,90
Carbonate de soude cristallisé......	20	— 2,00
Nitrate de potasse................	13	— 2,85
Chlorure de potassium...........	30	— 10,90
Sel ammoniac....................	25	— 15,40
Nitrate d'ammoniaque...........	45	— 16,75
Nitrate de soude.................	50	— 17,75
Sel marin........................	33	— 21,30

On ne réussit d'ailleurs à obtenir un abaissement considérable qu'à la condition d'employer la neige dans un grand état de division. Cette condition ne peut être réalisée que si la neige et le sel sont à une température initiale inférieure à zéro.

Les mélanges de la troisième classe sont d'une nature plus complexe. Il faut tenir compte des effets dus à l'énergie chimique, en même temps que de ceux de la liquéfaction et de la dissolution. Ainsi l'acide sulfurique, en réagissant sur le sulfate de soude hydraté, le dissocie partiellement en eau et en sel anhydre, puis transforme ce dernier en bisulfate avec dégagement de chaleur. L'action se continue progressivement jusqu'à transformation intégrale de l'hydrate en bisulfate et en eau libre. C'est à la séparation de cette eau à l'état liquide qu'est dû le froid considérable produit dans cette réaction. L'effet frigorifique du mélange de sulfate de soude cristallisé et d'acide chlorhydrique

(1) Berthelot, *Ann. de chim. et de phys.* (5), t. IV, p. 47.

est contrarié par la formation exothermique du bisulfate. Mais il faut faire entrer en ligne de compte la transformation du sulfate neutre en bisulfate et en chlorure, la séparation et la fusion de l'eau de cristallisation du sulfate, et la dissolution des sels produits dans la réaction. Toutes ces actions répondent à une absorption de chaleur dont la grandeur l'emporte sur la chaleur dégagée dans la formation du bisulfate. La dissociation partielle du sulfate de soude en eau et sel anhydre joue un rôle important dans ces phénomènes; c'est grâce à cette action préalable que la décomposition du sel par l'acide devient possible (1).

§ 13. — ÉTAT DES SELS DANS LES DISSOLUTIONS.

Le moment est venu d'aborder le problème de la constitution des solutions salines, qui a si longtemps exercé la sagacité des chimistes.

Dans l'état actuel de la science cette question est encore enveloppée de quelque obscurité. Néanmoins, l'ensemble des résultats exposés dans ce chapitre permet aujourd'hui de préciser cette notion. Dans l'exposé qui va suivre, nous reproduirons les considérations développées par M. Berthelot dans son grand ouvrage sur la *Mécanique chimique*, t. II, p. 159 et suivantes. On y retrouvera la profondeur et l'originalité qui caractérisent les spéculations du fondateur de la thermochimie.

La dissolution se distingue des divers phénomènes auxquels peut donner naissance le contact des liquides et des solides « par cette circonstance qu'il existe un rapport défini pour chaque température entre le corps dissous et le poids du dissolvant ». C'est ce rapport que l'on nomme coefficient de solubilité; il est variable avec la température.

D'après M. Berthelot, il est probable « que le point de départ de la dissolution proprement dite réside dans la formation de certaines combinaisons définies entre le dissolvant et le corps dissous. Tels seraient les hydrates définis formés au sein de la liqueur même, entre les sels et l'eau existant dans cette liqueur; hydrates analogues ou identiques aux hydrates définis de mêmes composants, connus sous l'état cristallisé... Chaque dissolution est réellement formée par le mélange d'une partie du dissolvant libre, avec une partie du corps dissous, combinée au dissolvant suivant la loi des proportions définies. Tantôt cette combinaison se formerait intégralement et d'une façon exclusive, ce qui paraît être le cas pour les premières limites d'équilibre entre l'eau et les acides forts. Tantôt, au contraire, cette combinaison ne se formerait qu'en partie, le tout constituant un système dissocié, dans lequel le corps anhydre coexiste avec l'eau et son hydrate; ce qui paraît être le cas pour les dissolutions formées par l'acétate de soude, le sulfate de soude et la plupart des sels alcalins. Plusieurs hydrates définis d'un même corps dissous, les uns stables, les autres dissociés, peuvent exister à la fois au sein d'une dissolution. Ils constituent alors un système en équilibre, dans lequel les proportions rela-

(1) *Mécanique chimique*, t. II, *passim*.

tives de chaque hydrate varient avec la quantité d'eau, la température, ainsi qu'avec la présence des autres corps, acides, bases ou sels, capables de s'unir pour leur propre compte, soit à l'eau, soit au corps primitivement dissous. Ce serait le degré inégal de cette dissociation des hydrates, variable avec la température, qui ferait varier le coefficient de solubilité du corps dissous lui-même ».

Toutes les fois que la dissolution s'opère à un degré suffisamment éloigné du point de fusion du sel hydraté, on peut admettre que les hydrates existent à l'état solide. Cette transformation des sels anhydres dissous en hydrates dans lesquels l'eau combinée conserve l'état solide, s'accorde avec les chaleurs spécifiques des dissolutions salines, qui sont d'ordinaire inférieures à la somme des chaleurs de l'eau et du sel anhydre.

Il est d'ailleurs possible qu'il se forme dans la dissolution des hydrates plus simples que ceux que l'on connaît à l'état solide. L'hypothèse la plus vraisemblable « consiste à admettre que l'existence et la grandeur de la tension de dissociation de l'eau contenue dans les hydrates salins cristallisés, accusent et mesurent jusqu'à un certain point la tension de dissociation des mêmes hydrates dissous. Ainsi les hydrates stables, c'est-à-dire ceux qui n'offrent pas de tension sensible de dissociation, dans l'état cristallisé, semblent également stables dans l'état dissous; tandis que les hydrates dissociables en raison de leur tension propre dans l'état cristallisé, paraissent également détruits, en tout ou partie, par l'action de l'eau ».

Rappelons l'ensemble des phénomènes qui démontrent l'existence réelle d'hydrates définis dans les dissolutions formées par les acides, les alcalis et les sels, phénomènes qui ont été décrits dans les pages qui précèdent.

Commençons par énumérer quelques-uns des hydrates solides que l'on connaît à l'état cristallisé:

On a décrit un hydrate cristallisé d'acide sulfurique $SO^4H + HO$, dont la formation à l'état liquide, à partir des composants liquides, dégage $+ 3^{Cal},06$; et $+3^{Cal},75$ dans l'état solide, les deux composants solides. L'étude thermique des mélanges d'eau et d'acide azotique démontre l'existence dans la dissolution de l'hydrate défini $AzO^6H + H^2O^2$ (Berthelot).

On connaît l'hydrate de potasse normal KO,HO et l'hydrate secondaire cristallisé $KHO^2 + 2H^2O^2$; enfin l'étude thermique des dissolutions alcalines conduit à admettre l'existence de l'hydrate $KHO^2 + H^2O^2$. La fixation de la seconde molécule d'eau, dans ce troisième hydrate, correspond à un dégagement de $+2^{Cal},1$ dans l'état liquide, et $+3,6$ dans l'état solide.

Mêmes conclusions pour la soude, la chaux, la baryte et la strontiane.

La formation des hydrates salins dégage des quantités de chaleurs croissantes avec le nombre d'équivalents d'eau fixés. Mais, quand un même sel forme plusieurs hydrates, la chaleur dégagée par chaque équivalent d'eau combinée diminue pour les hydrates les plus avancés; elle finit par se rapprocher de la chaleur de fusion de l'eau, et devient négligeable quand on rapporte les réactions à l'état solide. On peut consulter à ce sujet les tableaux de la page 209.

Ces hydrates tendent à se dissocier à des températures diverses en eau et

sel anhydre. Il est conforme aux analogies de supposer que cette dissociation se produit dans les dissolutions, qui peuvent, par suite, renfermer tantôt des sels anhydres, tantôt des hydrates, ou bien encore des hydrates partiellement dissociés en eau et en sel anhydre, ou en un hydrate plus simple.

Voici maintenant l'ensemble des faits qui viennent corroborer cette manière de voir :

1° *Le changement de coloration des sels suivant la concentration.* — Il suffit de rappeler à cet égard que les dissolutions concentrées de chlorure cuivrique sont vertes parce qu'elles renferment le sel anhydre, tandis que la dilution fait passer cette teinte au bleu, par suite de la formation d'un chlorure hydraté.

2° *La diminution de tension de la vapeur des solutions salines.* — On a vu que M. Wüllner a démontré que cette diminution est proportionnelle au poids du sel. Or cette règle n'est applicable aux solutions du chlorure de calcium et des alcalis qu'à la condition d'admettre que le corps dissous est un des hydrates cristallisés $CaCl, 6HO$; $KHO^2, 4HO$; et $NaHO^2, 3HO$.

3° Les expériences de MM. Rüdorff, de Coppet et Raoult, sur le *point de congélation des solutions salines*, conduisent aux mêmes conclusions ainsi qu'on l'a vu plus haut (§ 9).

4° On peut encore invoquer le *changement des chaleurs spécifiques* déjà signalé, la chaleur spécifique des dissolutions étant généralement inférieure à la somme des chaleurs de l'eau et du corps dissous, ainsi que le *phénomène thermique* qui accompagne l'acte de la combinaison. Il arrive quelquefois que l'eau réagit peu à peu sur le sel après sa dissolution, pour former certains hydrates. Ainsi, le bisulfate de potasse se dissout d'abord dans l'eau en donnant du froid; mais il se produit bientôt un dégagement de chaleur correspondant à la formation de l'hydrate S^2O^7K, HO.

5° La *précipitation des sels par déshydratation*, et notamment des solutions saturées de chlorure de potassium et de sodium par des lessives alcalines concentrées, paraît correspondre à la formation de certains hydrates de potasse et de soude. La composition limite des solutions alcalines capables de produire ce phénomène correspond à $KHO^2 + 6H^2O^2$ et à $NaHO^2 + 4H^2O^2$.

6° Enfin l'*existence des hydrates stables dans les dissolutions* est encore démontrée par le renversement d'un certain nombre de réactions avec la concentration.

Ce renversement est dû, ainsi que l'a fait voir M. Berthelot, « à l'excès d'énergie que le corps anhydre possède, par rapport à son hydrate », et non à la chaleur de dilution du composé. Ainsi, la réaction de l'hydrogène sulfuré sur l'iode, en présence d'une grande quantité d'eau, donne, comme on le sait, de l'acide iodhydrique et du soufre, en dégageant +8 calories. La réaction inverse : attaque du soufre par l'acide iodhydrique, avec dégagement d'acide sulfhydrique, se produit toutes les fois qu'on emploie l'acide iodhydrique gazeux ou en solution concentrée, tant qu'il existe dans la liqueur des hydrates dissociables. C'est ici l'énergie propre de l'acide anhydre qui intervient. Sa combinaison avec l'eau dégage en effet $+16^{Cal},9$; la dilution de l'acide au maximum de concentration ne dégage que + 4 calories, quantité inférieure aux 8 calo-

ries dégagées dans l'action de l'acide sulfhydrique sur l'iode. On voit donc que cette réaction ne devient possible que par suite de l'hydratation de l'acide iodhydrique anhydre.

Rappelons encore à ce sujet la transformation du chlorure d'argent en oxyde d'argent par la potasse concentrée, et la décomposition inverse de l'oxyde d'argent par une solution étendue de chlorure de potassium.

« En résumé, conclut M. Berthelot, les dissolutions salines doivent être envisagées comme renfermant des hydrates salins, tantôt stables, tantôt dissociés. Souvent plusieurs de ces hydrates coexistent au sein d'une même liqueur ; parfois même ils coexistent avec le sel anhydre, le tout formant un système en équilibre, régi par les mêmes lois générales que les systèmes homogènes. »

§ 14. — CRISTALLISATION, PRÉCIPITATION.

Variation de la chaleur de précipitation. — Le phénomène thermique qui accompagne la séparation d'un sel dissous par cristallisation ou précipitation, est égal et de signe contraire à la chaleur de dissolution. Il en résulte que la chaleur dégagée ou absorbée dans la précipitation doit présenter les mêmes variations que la chaleur de dissolution, mais dans un sens inverse. Ainsi, dans le cas où la précipitation du composé , à la température ordinaire, dégage de la chaleur, ce dégagement doit croître sans cesse à mesure que la température initiale s'abaisse, et décroître à mesure qu'elle s'élève. Il existe en outre une température d'inversion pour laquelle la précipitation correspond à un phénomène thermique nul ; au-dessus de cette température, il y aura absorption de chaleur. C'est le contraire qui a lieu pour les précipitations qui absorbent de la chaleur à la température ordinaire.

Ces phénomènes d'inversion ont été constatés expérimentalement par M. Berthelot sur les sulfates de chaux et de strontiane. Pour la plupart des autres précipités, ils se produisent entre des limites supérieures aux températures convenables pour les mesures calorimétriques.

La coagulation des pseudo-solutions donne lieu aux mêmes remarques que la précipitation. Elle peut correspondre à une absorption de chaleur. C'est ce qui a lieu quand on ajoute une solution de sulfate de potasse à une solution d'acétate ferrique, chauffée à 100 degrés et contenant l'hydrate ferrique à l'état de pseudo-solution ; M. Berthelot a trouvé que cette coagulation absorbe $-0^{\text{Cal}},160$.

La transformation d'un précipité amorphe en un composé cristallin dégage d'ordinaire de la chaleur. Exemples : le soufre amorphe, le soufre insoluble et l'hydrate de chloral. M. Berthelot a constaté que les carbonates de baryte, de strontiane, de chaux, de manganèse et de plomb, obtenus à l'état amorphe par double décomposition, dégagent de la chaleur à mesure qu'ils deviennent cristallins.

Le même phénomène se produit encore quand un corps dimorphe passe

d'une modification cristalline à une autre. C'est ainsi que la transformation du soufre prismatique en soufre octaédrique dégage $+ 0^{Cal},040$.

Enfin le changement d'agrégation d'un corps amorphe est encore un phénomène exothermique. On peut citer comme exemple le passage du soufre insoluble à l'état soluble, au contact de l'hydrogène sulfuré, avec dégagement de $0^{Cal},04$.

Rappelons encore la transformation isomérique de l'iodure d'argent précipité, changement d'état manifesté par le thermomètre et qui peut dégager jusqu'à $+ 6^{Cal},6$ (voy. p. 174).

La précipitation d'un corps solide ne peut donc être envisagée comme un phénomène thermique constant qu'autant qu'il s'agit des corps cristallisés. Le dégagement de chaleur observé dans les premiers moments de la précipitation correspond probablement à la formation du composé dans son état initial; c'est lui qui détermine le sens de la réaction. La cohésion intervient ensuite pour modifier la nature du précipité, lui imprimer un état moléculaire nouveau, non réversible, et le faire sortir du champ de l'action chimique. Dans ces conditions nouvelles, il ne peut plus s'établir d'équilibre permanent entre les produits de la réaction, et la décomposition devient totale (Berthelot).

Hydratation variable des précipités. Séparation entre l'acide et la base des sels précipités. — Il arrive, dans certains cas, que le précipité s'hydrate d'abord, puis se déshydrate au sein de son eau mère avec absorption de chaleur. Quelquefois, au contraire, le précipité se transforme en hydrate avec dégagement de chaleur, comme cela a lieu pour l'oxalate de chaux.

L'absorption de chaleur, constatée dans la précipitation des carbonates alcalino-terreux, serait due, d'après M. Berthelot, à une déshydratation des carbonates hydratés d'abord formés, et se rattachant aux mêmes types que les carbonates alcalins employés pour la précipitation.

Il y a plus; la déshydratation de ces précipités est suivie d'une séparation partielle de la base et de l'acide du carbonate précipité. Il se décompose en sel basique et en sel acide, ce dernier restant dissous. Le carbonate basique ne tarde pas à subir de nouvelles modifications régies par le principe des surfaces de séparation. Puis surviennent des changements d'une autre nature dans l'état du précipité, tels que la déshydratation, la formation d'un sel plus basique, les modifications isomériques, l'accroissement de la cohésion.

M. Berthelot a été conduit à cette interprétation à la suite de nombreuses déterminations thermiques. Quand on décompose une dissolution étendue d'un sel de cuivre ou de zinc par un carbonate alcalin, on constate une absorption immédiate de chaleur ($-2,39$ pour SO^4Zn précipité par CO^3Na, et $-1,08$ pour SO^4Cu dans les mêmes conditions) correspondant à la formation du précipité, puis, pendant les dix minutes suivantes, on observe une seconde absorption plus faible ($-0^{Cal},24$). Cette deuxième action correspond probablement à la transformation du sel neutre en sel basique et sel acide. La présence de ce dernier dans la liqueur est d'ailleurs mise en évidence par l'absence de dégagement d'acide carbonique; la quantité d'eau étant insuffi-

sante pour dissoudre la totalité du gaz qui serait mise en liberté par la transformation intégrale du carbonate précipité en sel basique.

Accroissement progressif des cristaux. — On doit à Sainte-Claire Deville d'intéressantes remarques sur la formation des cristaux. Deux cristaux d'une même substance pesant P et P', étant placés dans une solution saturée de leur propre substance dont la température croît progressivement, perdront des poids inégaux p et p'.

Les proportions relatives suivant lesquelles les deux cristaux décroisssent sont $\frac{p}{P}$ et $\frac{p'}{P'}$. Mais on peut donner à ce rapport une forme différente. En effet, les poids P et P' des cristaux sont proportionnels aux cubes de leurs dimensions homologues r^3 et r'^3; tandis que les quantités dissoutes p et p' dépendent de la surface des cristaux, c'est-à-dire qu'elles sont proportionnelles aux carrés des dimensions homologues. On a donc

$$\frac{p}{P}=\frac{r^2}{r^3}=\frac{1}{r} \quad \text{et} \quad \frac{p'}{P'}=\frac{r'^2}{r'^3}=\frac{1}{r'}.$$

Les proportions de matière dissoute sont en raison inverse des dimensions linéaires des cristaux.

Quand on refroidit l'eau mère, les cristaux s'accroissent au contraire proportionnellement à leurs dimensions.

On voit, par suite, que des cristaux abandonnés au sein de leur eau mère, dans un vase clos soumis à des alternatives prolongées de température, tendront à se réduire à un seul. M. Sainte-Claire Deville a vérifié cette conséquence en abandonnant du chlorure d'argent amorphe, en présence d'acide chlorhydrique, dans un tube scellé dont la température oscillait périodiquement. Le précipité est devenu bientôt cristallin, puis les cristaux n'ont cessé de grossir en diminuant de nombre jusqu'à donner un seul cristal ou plutôt un nombre restreint de cristaux de dimensions égales.

§ 15. — CHALEURS DE FORMATION DES SELS DISSOUS. ACIDES FORTS ET ACIDES FAIBLES.

L'ancienne notion d'*acides forts* et d'*acides faibles*, de *bases fortes* et de *bases faibles*, restée longtemps assez obscure, peut être aujourd'hui précisée par les mesures thermiques.

Les *acides forts* et les *bases fortes* sont définis par les caractères suivants : leurs dissolutions étendues, mêlées à équivalents égaux, dégagent une quantité de chaleur à peu près constante (+13 à +16 calories); cette quantité de chaleur ne varie que d'une quantité insignifiante, par l'addition de nouvelles proportions d'eau ou de base dissoute, d'où l'on conclut que l'eau n'a pas d'action décomposante sur les sels formés par l'union des *bases fortes* avec les *acides forts*. La formation de ces composés à l'état solide, depuis la base

hydratée et l'acide hydraté solides, correspond également à un dégagement de chaleur maximum (voy. p. 211).

Les *acides faibles*, à l'état dissous, ne dégagent, dans leur union avec les bases alcalines, que des quantités de chaleur bien inférieures à celles des acides forts. Ce dégagement est de + 10 calories pour un équivalent des acides carbonique, hypochloreux, borique, azoteux dissous; il n'est plus que de + 7,9 à 7,7 pour les acides phénique, arsénieux, sulfhydrique dissous, et tombe à + 2,5 à + 2,9 pour l'acide cyanhydrique, le glycocolle et les alcoolates. La chaleur de formation des sels des acides faibles, rapportée à l'état solide, est notablement inférieure à celle des sels des acides forts. Enfin les sels formés par l'union des acides faibles avec les bases alcalines sont décomposés par l'eau d'une façon progressive; c'est là un caractère très important, sur lequel on reviendra plus loin.

Les tableaux suivants, dressés par M. Berthelot, permettront au lecteur de comparer entre eux les divers sels d'après l'ordre de grandeur de leurs chaleurs de formation :

FORMATION DES PRINCIPAUX SELS DANS L'ÉTAT DISSOUS OU PRÉCIPITÉ, AU MOYEN DES ACIDES DISSOUS, D'APRÈS MM. BERTHELOT ET THOMSEN.

BASES	CHLORURES — HCl 1 éq. = 2 lit.	AZOTATES — AzO^6H 1 éq. = 2 lit.	ACÉTATES — $C^4H^4O^4$ 1 éq. = 2 lit.	FORMIATES — $C^2H^2O^4$ 1 éq. = 2 lit.	OXALATES — $\frac{1}{2}C^4H^2O^8$ 1 éq. = 2 lit.	SULFATES — SO^4H 1 éq. = 2 lit.	SULFURES — HS 1 éq. = 8 lit.	CYANURES — CyH 1 éq. = 2 lit.	CARBONATES — CO^2 1 éq. = 15 lit.
NaO (1 éq. = 2 lit.)	13,7	13,7	13,3	13,4	14,3	15,85	3,85	2,9	10,2
KO	13,7	13,8	13,3	13,4	14,3	15,7	3,85	3,0	10,1
AzH^3	12,45	12,5	12,0	11,9	12,7	14,5	3,1	1,3	5,3
CaO (1 éq. = 25 lit.)	14,0	13,9	13,4	13,5	18,5	15,6	3,9	»	9,8
BaO (1 éq. = 6 lit.)	13,85	13,9	13,4	13,5	16,7	18,4	»	»	11,1
SrO (1 éq. = 10 lit.)	14,10	13,9	13,3	13,5	17,6	15,4	»	»	10,5
MgO (précipité)	13,8	13,8	»	»	»	15,6	»	»	9,0
MnO	11,8	11,7	11,3	10,7	14,3	13,5	5,1	»	6,8
FeO	10,7	»	9,9	»	»	12,5	7,3	»	5,0
NiO	11,3	»	»	»	»	13,1	»	»	»
CoO	10,6	»	»	»	»	13,3	»	»	»
CdO	10,1	10,1	»	»	»	11,9	»	»	»
ZnO	9,8	9,8	8,9	6,6	12,5	11,7	9,6	»	5,5
PbO	7,7 cristallisé	7,7	6,5	6,6	12,8	10,7	13,3	»	6,7
	10,7 très étendu	»	»	»	»	»	»	»	»
CuO	7,5	7,5	6,2	»	»	9,2	15,8	»	2,4
HgO	9,45	»	»	»	»	»	24,35	15,5	»
AgO	20,1	5,2	4,7	»	12,9	7,2	26,9	20,9	6,9
$\frac{1}{3}Al^2O^3$	9,3	»	»	»	»	10,5	»	»	»
$\frac{1}{3}Fe^2O^3$	5,9	5,9	4,5	»	»	5,7	»	»	»
$\frac{1}{3}Cr^2O^3$	6,9	»	»	»	»	8,2	»	»	»

ACIDES POLYBASIQUES D'APRÈS MM. BERTHELOT ET THOMSEN

(1 éq. de la base et de l'acide dissous dans 2 litres d'eau).

NOMS DES ACIDES ET FOMULES	NaO	KO	AzH^3	BaO	CaO	SrO
Sulfurique $S^2O^8H^2$.......	98 { 1er NaO. 14,7	14,6	13,6	»	»	»
	2e NaO. 15,85 × 2	15,7 × 2	14,5 × 2	»	»	»
Oxalique $C^4H^2O^8$.........	90 { 1er NaO. 13,8	13,8	»	»	»	»
	2e NaO. 14,3 × 2	14,3 × 2	12,7 × 2	»	»	»
Tartrique $C^8H^6O^{12}$.......	150 { 1er NaO. 12,9	»	»	»	»	»
	2e NaO. 12,95 × 2	»	»	»	»	»
Carbonique (*diss.*) C^2O^4..	44 { 1er NaO. 11,0	11,4	9,7	»	»	»
	2e NaO. 10,1 × 2	10,2 × 2	6,2 × 2 à 5,3 × 2	»	»	»
Borique B^2O^6...........	70 { 1er NaO. 11,6	»	8,9	»	»	»
	2e NaO. 9,9 × 2	»	5,8 × 2	»	»	»
Citrique $C^{12}H^8O^{14}$........	192 { 1er NaO. 12,6 } = 12,9 × 3	»	11,2 } = 11,3 × 2	1er BaO. 13,4 } = 14,2 × 3	»	»
	2e NaO. 12,8	»	11,2	2e BaO. 14,3	»	»
	3e NaO. 13,2	»	11,5	3e BaO. 15,0	»	»
	4e NaO. 0,8 à 0,0	»	0,2	4e BaO. 0,7	»	»
Phosphorique $PO^5,3HO$...	98 { 1er NaO. 14,7	»	13,5	1er BaO. 15,0 } = 10,1 × 3	1er CaO. 14,8 } = 10,1 × 3	1er SrO. 15,0 } = 10,1 × 3
	2e NaO. 11,6	»	12,8 ou 9,3	2e BaO. 10,3	2e CaO. 9,7	2e SrO. 10,3
	3e NaO. 7,3	»	6,8 ou 0,2	3e BaO. 5,0	3e CaO. 5,1	3e SrO. 4,9
	4e NaO. 1,6	»	»	4e BaO. 0,4	»	»
Periodique $IO^7,5HO$......	228 { »	1er KO..... 5,55	»	»	»	»
	»	2e KO..... 4,45	»	»	»	»
	»	3e KO..... 3,1	»	»	»	»
	»	4e et 5e KO. 3,1	»	»	»	»

FORMATION DES SELS DISSOUS : ACIDES DIVERS VERS 15 DEGRÉS

NOMS DES ACIDES	FORMULES	BASES	CHALEUR DÉGAGÉE
Acide fluorhydrique	HF *dissous*	NaO *étendue*	+ 16,3
— fluosilicique	$SiF^4,2HF$ *dissous*	NaO *étendue*	+ 13,3
		$2NaO$ *étendue*	+ 26,6
		$3NaO$ *étendue*	+ 35,0
		$6NaO$ *étendue*	+ 61,4
		$12NaO$ *étendue*	+ 71,0
— fluorhydrique et silice	$6HF$ *diss. étendu*	SiO^4 *précipité*	+ 32,7
— sulfhydrique	H^2S^2 *dissous*	NaO *étendue*	+ 7,7
		$2NaO$ *étendue*	+ 7,8
— ferrocyanhydrique	Cy^3FeH^2 *dissous*	$2KO$ *étendue*	+ 13,5 × 2
		$1/2\ Fe^2O^3$ *précipité*	+ 6,3 × 2
— azoteux	AzO^3,HO *étendu*	BaO *étendue*	+ 9,3
		AzH^3 *étendue*	+ 8,8
		AgO *pr. (sel diss.)*	+ 3,4
— hypochloreux	ClO,HO *étendu*	KO *étendue*	+ 9,6
		NaO *étendue*	+ 9,5
		BaO *étendue*	+ 9,8
— iodique	IO^5,HO *étendu*	KO *étendue*	+ 14,3
		$2KO$ *étendue*	+ 14,7
— hyposulfureux	S^2O^2,HO *étendu*	NaO *étendue*	+ 13,5
— sulfureux	SO^2 *dissous*	NaO *étendue*	+ 15,5
— sélénieux	SeO^2 *dissous*	NaO *étendue*	+ 13,7
	$2SeO^3$ *dissous*	NaO *étendue*	+ 14,8
— sélénique	SeO^3 *étendu*	NaO *étendue*	+ 15,2
	$2SeO^3$ *étendu*	NaO *étendue*	+ 14,8
— hypophosphoreux	$PhO,3HO$ *étendu*	NaO *étendue*	+ 15,2
— phosphoreux	$PhO^3,3HO$ *étendu*	NaO *étendue*	+ 14,8
		$2NaO$ *étendue*	+ 28,4
— métaphosphorique	PhO^5,HO *étendu*	NaO *étendue*	+ 14,5
— pyrophosphorique	$PhO^5,2HO$ *étendu*	NaO *étendue*	+ 14,8
		$2NaO$ *étendue*	+ 26,4
— arsénieux	AsO^3 *dissous*	NaO *étendue*	+ 13,8
	id.	$2NaO$ *étendue*	+ 15,1
	$2AsO^3$	NaO *étendue*	+ 14,6
— silicique	SiO^4 *gélatineux*	NaO *étendue*	Varie avec les quantités d'eau et de base
— stannique	SnO^2 *gélatineux*	NaO *étendue*	+ 4,8
— chromique	CrO^3 *étendu*	NaO *étendue*	+ 12,4
— chloroplatinique	$PtCl^2,HCl$ *étendu*	NaO *étendue*	+ 13,6
— valérique	$C^{10}H^{10}O^4$ *dissous*	NaO *étendue*	+ 14,0
— succinique	$C^8H^6O^8$ *dissous*	$2NaO$ *étendue*	+ 12,4 × 2
— benzoïque	$C^{14}H^6O^4$	NaO *étendue*	+ 13,5
— picrique	$C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2$ *d.*	NaO *étendue*	+ 13,7
Phénol nitré (ortho)	$C^{12}H^5(AzO^4)O^2$ *diss.*	NaO *étendue*	+ 9,3
Acide phénique	$C^{12}H^6O^2$ *dissous*	NaO *étendue*	+ 7,4
Mannite	$C^{12}H^{14}O^{12}$ *diss.* (*)	NaO *étendue* (*)	+ 1,1
Glycérine	$C^6H^8O^6$ *diss.* (*)	NaO *étendue* (*)	+ 0,5

(*) 1 éq. = 2 litres.

Sels formés par les acides forts et les bases alcalines.

M. Berthelot a reconnu, par de nombreuses expériences, que la présence d'un excès de base, d'acide ou de sel neutre préexistant (au même degré de concentration que le sel qu'on va former), n'exerce qu'une influence à peu près nulle sur les sels neutres des acides à fonction simple.

A partir d'une dilution suffisante ($100 H^2O^2$ environ pour 1 équivalent d'acide ou de base), la chaleur dégagée est à peu près invariable pour les divers degrés de concentration. M. Berthelot a déterminé les variations de cette quantité de chaleur, en présence de diverses quantités d'eau, par une méthode élégante que nous allons faire connaître.

Soit N la chaleur dégagée quand on fait réagir l'acide et la base dans un certain état de concentration ; N' la chaleur dégagée par la réaction des mêmes solutions étendues d'eau. Représentons par Δ, δ et δ' la chaleur dégagée ou absorbée par une dilution correspondante du sel, de l'acide et de la base. En mêlant l'acide avec la base on dégage N, et en ajoutant de l'eau on dégage Δ.

D'autre part, on dilue séparément l'acide et la base, puis on les mélange, ce qui donne un dégagement total $N' + \delta + \delta'$. L'état initial et final des deux cycles étant le même, on peut écrire :

$$N + \Delta = N' + \delta + \delta'.$$

On tire de là :

$$N' - N = \Delta - (\delta + \delta').$$

Cette équation permet de calculer la *variation de la chaleur de dilution* quand on connaît Δ, δ et δ'.

A l'aide de cette méthode, M. Berthelot a obtenu les nombres suivants :

		Valeur de N' — N.
Sulfate de potasse.......	1 éq. = 1 litre (1).	0,17
	1 éq. = 4 litres...	— 0,20
Chlorure de potassium...	1 éq. = 4 litres...	+ 0,04
Azotate de potasse.......	1 éq. = 1 litre....	+ 0.18
	1 éq. = 4 litres...	— 0,07
Sulfate de soude.........	1 éq. = 4 litres...	— 0,12
Chlorure de sodium......	1 éq. = 4 litres...	+ 0,1
Azotate de soude.........	1 éq. = 4 litres...	— 0,03

La variation de la chaleur de combinaison est donc négligeable quand un équivalent d'acide est dissous dans deux litres de liqueur. D'où cette conclusion que les sels neutres, formés par les acides forts et les bases alcalines, ne sont pas décomposés par l'eau, du moins d'une manière appréciable.

Il résulte des observations de M. Berthelot, que la dilution n'a pas non plus

(1) On veut dire que les liqueurs contiennent : l'une un équivalent d'acide, l'autre un équivalent de base par litre.

d'influence sur la chaleur de formation des sels ammoniacaux. Cependant ces sels sont légèrement dissociés par l'eau, ainsi qu'on peut s'en assurer en recueillant les premiers produits de condensation de la distillation des sels ammoniacaux en solution étendue. M. Berthelot a constaté que la décomposition s'élève à 1 millième pour le chlorhydrate, à 2 millièmes pour l'azotate, à 5 millièmes pour le sulfate. La réaction acide des dissolutions de ces sels montre que cette décomposition existe déjà à la température ordinaire.

La stabilité des sels alcalins des acides forts en présence de l'eau, est un caractère essentiel, qui permet de les distinguer nettement des acides faibles.

Sels formés par les acides faibles et les bases alcalines.

Sans insister sur la différence entre les chaleurs de formation des sels alcalins des acides faibles et des acides forts, tant à l'état solide qu'à l'état dissous, différence qui ressort clairement des tableaux précédents, examinons de suite la variation de la chaleur de combinaison des acides faibles et des bases alcalines, en présence de quantités d'eau différentes.

On peut déterminer cette variation en mesurant directement les quantités de chaleurs dégagées par la neutralisation de solutions acides et alcalines, prises à des états de concentration divers. Mais on doit à M. Berthelot deux méthodes plus originales et d'une application plus générale :

1° On mesure la chaleur absorbée ou dégagée dans la dilution de la dissolution saline. La chaleur de combinaison dans ce nouvel état peut se calculer, comme on l'a vu, à l'aide de la formule :

$$N' - N = \Delta - \delta - \delta'.$$

δ' est négligeable pour les solutions étendues de potasse, de soude et d'ammoniaque, ainsi qu'on l'a dit plus haut, et δ devient insensible pour les solutions des acides faibles suffisamment diluées.

La formule précédente se réduit donc à :

$$\Delta = N' - N.$$

En d'autres termes « pour les acides faibles, la chaleur de dilution du sel représente la variation de la chaleur de combinaison ».

2° Quand l'acide faible peut former avec une même base deux composés salins définis (acides borique, carbonique), on peut employer une autre méthode « qui consiste à mélanger les dissolutions de deux sels du même acide formés par des bases différentes; ou bien encore à mélanger deux sels d'une même base formés par des acides différents ».

M. Berthelot a déterminé, à l'aide de ces méthodes, l'influence décomposante de l'eau sur un grand nombre de sels alcalins des acides faibles. Voici les principaux résultats de cette étude d'une haute importance, au point de vue de la statique chimique :

La chaleur de formation du borate monosodique varie d'un douzième environ par la dilution, ce qui indique une décomposition progressive du sel en acide libre et alcali libre. Cette décomposition est encore plus marquée pour le borate d'ammoniaque ainsi que pour les borates bi et trisodique.

L'influence de la dilution sur la chaleur de formation des carbonates neutres et des bicarbonates de potasse et de soude est peu sensible. La stabilité du bicarbonate d'ammoniaque, en présence de l'eau, est comparable à celle des bicarbonates de soude et de potasse. Il n'en est plus de même pour le carbonate neutre d'ammoniaque, dont la chaleur de formation diminue d'un huitième, quand la dilution varie de 1 à 10.

On reviendra avec plus de détail, dans la cinquième partie de cet ouvrage, sur ces faits intéressants et sur les conséquences qui en découlent. Disons maintenant quelques mots au sujet de l'influence décomposante de l'eau sur les sels alcalins des acides gras, ainsi que sur les alcoolates et les phénates alcalins.

La dilution des sels alcalins des acides gras dégage de la chaleur. La variation est insignifiante pour le formiate et l'acétate de soude; mais elle est notable pour le valérate et le butyrate. A ce point de vue, les sels alcalins des acides gras se comportent comme des composés intermédiaires entre les sels des acides forts et les sels des acides faibles. A mesure qu'on s'élève dans la série homologue, la décomposition s'accroît jusqu'à devenir comparable à celle des carbonates, des borates et des sulfures. Comme ces derniers, ils tendent à se transformer en sel acide et en base libre; il suffit de rappeler à cet égard la facile décomposition des margarates et des stéarates alcalins en sels acides. Cette diminution progressive de la stabilité correspond au décroissement de la chaleur de formation des sels dans l'état solide, à mesure que l'équivalent de l'acide s'élève.

L'eau décompose les alcoolates de potasse et de soude d'une manière continue; ces combinaisons ne subsistent plus en présence d'une quantité d'eau correspondant à $160\,H^2O^2$ pour un équivalent d'alcool. Il suffit, au contraire, d'une trace d'eau pour détruire l'alcoolate de baryte (Berthelot).

La glycérine, en dissolution étendue, se combine partiellement à la soude, en présence de $200\,H^2O^2$; les mesures thermiques indiquent que cette combinaison est détruite pour une dilution correspondant à $1200\,H^2O^2$. Quand on mêle volumes égaux de solutions normales de mannite et de potasse (1 équivalent de chacune dans 2 litres), on constate un dégagement de $1^{Cal},145$. En diluant cette solution de mannitate de potasse jusqu'à un volume 5 fois plus considérable, il y a une absorption de $0^{Cal},950$; on voit donc que la combinaison de la mannite avec la potasse est détruite par l'addition d'un grand excès d'eau.

La chaleur de formation des phénates est supérieure à celle des alcoolates; elle se rapproche de celle des sulfhydrates, carbonates, etc. Le phénate d'ammoniaque est décomposé partiellement par l'eau, avec absorption de chaleur; cette décomposition s'élève au quart, quand le volume de l'eau varie de 1 à 5.

En remplaçant l'hydrogène du phénol par des équivalents successifs de chlore ou de vapeur nitreuse, on voit progressivement s'accroître la chaleur de

formation des sels correspondants (Louguinine). Le phénol trinitré présente les caractères thermiques d'un acide énergique (Berthelot) (voy. p. 301).

Signalons en terminant l'heureuse application des méthodes thermiques à l'étude des *acides à fonction mixte*.

Soit d'abord l'acide salicylique. C'est, on le sait, un acide-alcool. Il peut donner naissance à des sels monobasiques et bibasiques; l'étude thermique de ces deux séries de composés confirme le caractère complexe de cet acide, qui ressortait déjà de l'étude de ses propriétés chimiques.

L'union successive des deux équivalents d'alcali avec 1 équivalent d'acide salicylique dégage, en effet, des quantités de chaleur bien différentes. Les salicylates alcalins monobasiques se rapprochent des sels à acides forts par la grandeur de leur chaleur de formation (+ 14 calories). Le dégagement de chaleur produit par l'addition d'un second équivalent de soude, est de l'ordre de celui qui correspond à la formation des alcoolates (+ 2 calories); il varie d'ailleurs avec les quantités d'eau. Ce double caractère thermique achève de caractériser la fonction complexe d'acide-alcool généralement attribuée à l'acide salicylique.

Les mêmes considérations sont applicables aux doubles séries de sels de l'*acide lactique*, de l'*acide carbonique*, de l'*acide sulfhydrique*. L'étude thermique des composés de ces trois acides conduit à les envisager comme de véritables acides-alcools.

L'acide phosphorique n'est pas non plus un acide tribasique normal. MM. Berthelot et Louguinine ont conclu de leurs expériences « que les trois équivalents de base, successivement unis à l'acide phosphorique, le sont à des titres différents ». C'est un *acide monobasique à fonction mixte:* il présente à la fois les caractères d'un acide fort, d'un acide faible et d'un alcool (1).

Il semble même que l'acide phosphorique puisse former des combinaisons d'une basicité supérieure à 3; il se rapprocherait ainsi de l'acide iodique, qui peut s'unir successivement à 4 équivalents de base.

Nous ferons remarquer, avec M. Berthelot, que les sels des acides polybasiques à fonction mixte peuvent se diviser en deux groupes, d'après leur décomposition sous l'influence de l'eau. Les uns, tels que les carbonates, les sulfites, les borates sont décomposés progressivement et avec lenteur; les autres, au contraire (lactates, tartrates, etc.) sont ramenés rapidement par la dilution à l'état de sels stables, correspondant à la fonction acide, le sel basique étant complètement détruit (2).

Sels des bases faibles et des oxydes métalliques.

Les *bases faibles* se distinguent des *bases fortes* par la chaleur bien moins considérable dégagée dans la formation de leurs sels, tant dans l'état anhydre que dans l'état dissous, et par leur décomposition sous l'influence de l'eau.

(1) *Ann. de chim. et de phys.* (5), t. VIII, p. 23.
(2) *Mécanique chimique*, t. II, p. 274.

Les tableaux des pages 299 et 301 permettent de comparer la formation thermique des sels des bases fortes et des bases faibles.

On remarquera que l'écart entre les chaleurs de formation des sels alcalins, alcalino-terreux et magnésiens, considérable à l'état solide, est presque nul dans l'état dissous. Cette anomalie est due à la grandeur des chaleurs de dissolution des bases alcalines, comparativement à celles des bases terreuses et de la magnésie (Berthelot).

Les sels insolubles formés par précipitation présentent de curieux phénomènes, déjà signalés dans la deuxième partie de cet ouvrage. Si l'on compare, en effet, les chaleurs de formation des sels haloïdes d'argent et de potassium, à partir de la base et de l'acide dissous, on a :

AgCl *précipité*	+ 20,6	KCl *solide*	+ 17,9
AgBr —	+ 25,1	KBr —	+ 19,1
AgI —	+ 31,8	KI —	+ 19,0
AgCy —	+ 20,9	KCy —	+ 5,9

La chaleur de formation des sulfures métalliques l'emporte encore d'une façon plus marquée sur celle des sulfures alcalins (1).

HS *dissous*	+ NaO *dissoute*	= NaS *dissous*	+ 3,85 ;	*anhydre* — 3,3
—	+ CaO —	= CaS —	+ 3,9 ;	— + 1,9
—	+ MnO —	= MnS *précipité*	+ 5,1	
—	+ FeO —	= FeS —	+ 7,3	
—	+ ZnO —	= ZnS —	+ 9,6	
—	+ PbO —	= PbS —	+ 13,3	
—	+ CuO —	= CuS —	+ 15,8	
—	+ AgO —	= AgS —	+ 27,0	

C'est à cette perte d'énergie plus grande des sulfures métalliques, qu'il faut attribuer leur précipitation par les sulfures alcalins (Berthelot).

Rappelons enfin que, tandis que la formation du cyanure de potassium dissous ne dégage que + 3^Cal^,0, celle du cyanure de mercure correspond à + 15^Cal^,5.

« Ces faits, dit M. Berthelot, mettent en évidence le caractère relatif des affinités chimiques. Ils montrent, en effet, qu'on ne saurait dire d'une manière absolue qu'un acide ou une base est un acide fort ou faible, une base forte ou faible. Mais il faut toujours concevoir à la fois les deux corps antagonistes, l'acide et la base, dans l'acte de la combinaison ou de la séparation... La mécanique moléculaire envisage seulement les actions réciproques et les travaux accomplis, c'est-à-dire la chaleur dégagée, dans l'état réciproque de cette réunion et de cette séparation (2). »

M. Berthelot a étudié avec beaucoup de soin l'action de l'eau sur les sels ferriques, et notamment sur les sulfates, les azotates et les acétates. Nous ré-

(1) *Mécanique chimique*, t. II, p. 280.
(2) *Ibid.*, p. 281.

sumerons brièvement les résultats obtenus par ce savant, relativement à l'influence de la dilution (1).

Cette influence n'est pas appréciable au thermomètre dans le cas du sulfate et de l'azotate ferriques. Néanmoins ces sels subissent une décomposition réelle; on peut la mettre en évidence, soit par l'action de la chaleur qui détermine la formation d'un sel basique, soit par une dilution considérable qui produit un effet analogue.

Cette décomposition est encore accusée par le dégagement de chaleur produit par l'addition d'un excès d'acide à la dissolution. Il existe donc un équilibre entre l'eau et le sel ferrique d'une part, et entre l'acide libre et l'oxyde ferrique dans sa modification soluble d'autre part.

L'influence du temps est nulle sur les solutions de sulfate ferrique; elle paraît peu sensible sur celles de l'azotate. Une ébullition de courte durée n'exerce pas d'action appréciable; l'acide et la base non modifiée se recombinent pendant le refroidissement. Mais, si l'on vient à prolonger l'ébullition, il se forme un précipité d'hydrate ferrique modifié qui ne se redissout plus dans la liqueur refroidie, même après un contact de dix-huit mois. On a vu dans le troisième chapitre de la deuxième partie (p. 107) que ce phénomène est dû à la formation d'une modification isomérique de l'oxyde ferrique.

L'action décomposante de l'eau est plus marquée sur les dissolutions d'acétate ferrique. Aussi M. Berthelot a observé, pour des dilutions diverses, les absorptions de chaleur suivantes :

Acétate ferrique (1 éq. = 2 litres) + eau (2 litres)...	$-0^{Cal},10$
— (1 éq. = 2 litres) + eau (10 litres)...	$-0^{Cal},56$

Cette décomposition s'accroît progressivement sous l'influence du temps. L'acétate ferrique se comporte donc dans cette circonstance à la façon des éthers. L'oxyde de fer mis en liberté ne tarde pas à subir une transformation moléculaire; il se précipite sous la forme d'un hydrate brun, insoluble dans les acides.

L'état d'équilibre entre l'acide acétique libre et l'hydrate ferrique se trouvant ainsi détruit, une nouvelle portion de l'acétate est décomposée, et ces réactions successives se poursuivent jusqu'à décomposition totale du sel primitif. Au bout de dix-huit mois, on obtient une liqueur opalescente contenant la totalité de l'oxyde de fer en pseudo dissolution. On a vu plus haut (p. 108) comment l'addition à cette liqueur de potasse, d'acide sulfurique, ou d'un sel soluble, en précipite aussitôt un coagulum d'oxyde ferrique.

La séparation de l'acide acétique et de l'oxyde de fer est beaucoup plus rapide à l'ébullition. Les expériences classiques de Péan de Saint-Gilles ont reçu la sanction des mesures thermiques.

Il résulte de l'ensemble de ces recherches que les dissolutions des sels ferriques présentent des phénomènes d'équilibre entre les acides, l'oxyde ferrique

(1) Voyez l'exposé complet dans le 2e volume de l'*Essai de mécanique chimique*, t. II, p. 284 et suivantes.

hydraté et l'eau. Cette action de l'eau est progressive. La séparation de l'oxyde de fer sous un état moléculaire nouveau s'oppose à la recomposition de la base et de l'oxyde.

Avant de quitter ce sujet, disons quelques mots sur la chaleur de formation des sels basiques.

Cette chaleur de formation est d'ordinaire très faible. On ne peut la mesurer directement, par suite des modifications isomériques qu'éprouve l'hydrate ferrique précipité, transformations à la suite desquelles il devient insoluble dans les acides. Mais M. Berthelot l'a déterminée en précipitant par la potasse le sulfate ferrique neutre et divers sulfates basiques. Il a trouvé ainsi que $3\,SO^3,Fe^2O^3$ dissous et décomposé par 3 KO dissoute, dégage : $+10^{Cal},0 \times 3$; tandis que $3SO^3,2Fe^2O^3$ dissous et précipité par 3 KO, dégage : $+ 10,4 \times 3$. L'union du second équivalent d'oxyde ferrique au sulfate ferrique correspond donc à un phénomène thermique insignifiant.

La formation de l'azotate et de l'acétate ferrique basiques dégage de même une quantité de chaleur très faible.

Inversement, quand un sel neutre dissous est décomposé par l'eau en acide libre et en sel basique dissous, on observe une absorption de chaleur égale au dégagement qui correspond à la combinaison de l'acide et de la base libre.

Sels acides.

On admettait autrefois que les sels acides étaient totalement décomposés par l'eau en sel neutre et acide libre. M. Berthelot, par l'emploi de la méthode des deux dissolvants et des mesures thermiques, a reconnu que les sels acides des acides monobasiques sont détruits dans l'acte de la dissolution, tandis que les sels correspondants des acides bibasiques n'éprouvent qu'une décomposition partielle, variable avec les proportions relatives de l'eau, de l'acide et du sel neutre.

Sans nous arrêter aux sels de la première classe, arrivons de suite aux sels acides formés par l'acide sulfurique et l'acide oxalique. En mêlant des liqueurs contenant respectivement un équivalent de chacun de ces acides et un équivalent des sels neutres correspondants, dissous dans deux litres d'eau, M. Berthelot a observé les absorptions de chaleur suivantes :

$SO^4K + SO^4H$.............	$-1,04$
$SO^4Na + SO^4H$............	$-1,05$
$SO^5Am + SO^4H$............	$-0,93$
$^1/_2\,C^4Na^2O^8 + {}^1/_2\,C^4H^2O^8$......	$-0,42$

En faisant varier successivement les proportions d'acide, on obtient :

SO^4K ($87^{gr} = 1$ lit.)	$+ SO^4H$	($49^{gr} = 1$ lit.)	dégage......	$-1,23$
—	$+ 2\,SO^4H$	—	....	$-1,59$
—	$+ 5\,SO^4H$	—	....	$-1,84$
—	$+ 10\,SO^4H$	—	....	$-1,90$

L'absorption de chaleur croît donc avec la proportion d'acide jusque vers une limite voisine de — 2,0, et qui correspond sans doute à la transformation à peu près complète du sulfate neutre en bisulfate.

En ajoutant au bisulfate dissous des équivalents successifs de sel neutre dissous, il se produit des absorptions de chaleur progressivement croissantes et tendant vers une limite voisine de — 2,0.

La formation du bisulfate de potasse dissous, en présence d'un grand excès d'acide, dégage donc 15,7 — 2,0 = 13,7. Ce dernier chiffre correspond précisément à la chaleur dégagée dans l'union des acides forts monobasiques avec la soude étendue.

L'absorption de chaleur est d'autant plus faible, quand on mêle des liqueurs contenant équivalents égaux d'acide et de sulfate neutre, que la dilution est plus considérable :

			Cal.
SO^4K (1 éq. = 1 lit.)	+	SO^4H (1 éq. = 1 lit.) dégage......	— 1,23
— (1 éq. = 2 lit.)	+	— (1 éq. = 2 lit.).............	— 1,04
— (1 éq. = 4 lit.)	+	— (1 éq. = 4 lit.).............	— 0,98
— (1 éq. = 10 lit.)	+	— (1 éq. = 10 lit.)............	— 0,80

A mesure que les liqueurs sont plus étendues, la proportion de bisulfate diminue. Puisque — 2,0 correspond à la combinaison intégrale de l'acide et du sel neutre, celle-ci n'est plus que des 2/3 pour une dilution de 2 litres par équivalent, et de 40 pour 100 pour une dilution de 20 litres. C'est à cette décomposition qu'est dû le dégagement de chaleur qui se produit quand on étend d'eau les solutions de bisulfate de potasse.

On sait d'ailleurs que les solutions de bisulfate de potasse faites à chaud, laissent déposer par le refroidissement des cristaux de sulfate neutre, et qu'il suffit d'ajouter à la liqueur un excès d'acide sulfurique pour prévenir cette décomposition partielle.

D'après M. Berthelot, l'absorption de chaleur qui accompagne la formation du bisulfate dissoute est la résultante de deux phénomènes thermiques de signe contraire, la combinaison et la dissolution. La formation du bisulfate solide dégage $+ 7^{Cal},5$. La différence entre les chaleurs de dissolution du composé et du composant :

$$- 3,48 - (+ 8,46 - 2,98) = - 8,96,$$

correspond à une absorption de chaleur.

La somme algébrique de ces deux effets :

$$- 8,96 + 7,92 = - 1,04,$$

est une quantité négative.

Sels doubles.

On a vu dans le chapitre précédent que les sels doubles, à l'état solide, forment deux classes bien distinctes.

Les premiers, parmi lesquels figurent les cyanures doubles, sont stables à l'état dissous; le mélange des dissolutions de cyanure de mercure et de cyanure de potassium dégage, en effet, $+ 5^{Cal},8$.

Les seconds sont presque entièrement décomposés par l'action de l'eau, le mélange des dissolutions des sels séparés ne donnant lieu qu'à un dégagement de chaleur insignifiant.

CHAPITRE III

LOIS DE COMPOSITION DES SELS. ÉQUIVALENTS.

§ 1er. — SELS NEUTRES. LOIS DE WENTZEL.

Les acides se distinguent par leur propriété de rougir la teinture de tournesol, tandis que les bases alcalines ramènent le tournesol rougi au bleu. Ce phénomène est dû à la présence dans le tournesol d'un acide rouge dont les sels alcalins sont bleus ; cet acide, connu sous le nom d'*acide litmique*, est un acide faible que les acides sulfurique, azotique, chlorhydrique, déplacent complètement de ses combinaisons salines. Les sels des acides faibles, partiellement décomposables par l'eau, ne donnent plus lieu à des changements de coloration aussi nets. Sous l'influence de ce dissolvant, leurs constituants tendent à se séparer, et quelques traces de la base libre se combinent à l'acide du tournesol pour former du sel bleu, qu'on ne parvient à détruire que par l'addition d'un excès d'acide. C'est le phénomène inverse qu'on observe pour les dissolutions des sels formés par l'union des bases métalliques avec les acides forts : ces solutions présentent toujours une réaction acide en présence de la teinture de tournesol. Elles sont, en effet, comme on l'a vu, légèrement décomposées par l'eau, et l'acide libre déplace quelque dose d'acide litmique ; de là la coloration observée.

Ces explications préliminaires étaient indispensables pour l'intelligence de ce qui va suivre. Les chimistes du temps de Richter et de Wentzel considéraient comme *sels neutres* ceux qui étaient sans action sur le papier de tournesol. Les notions nouvelles sur la constitution des sels dissous montrent combien ce point de vue était erroné. Les sels alcalins des acides forts sont les seuls qui soient sans action sur le réactif qui servait de criterium aux chimistes du siècle dernier. Les dissolutions des sels des acides et des bases faibles se montrent au contraire, alcalines ou acides au papier de tournesol.

Loi de Wentzel. — On a reconnu de bonne heure que la formation d'un sel neutre exigeait l'emploi de proportions définies d'acide et d'alcali. Le moindre changement dans le rapport de ces deux composés suffit en effet à faire virer au rouge ou au bleu la teinture de tournesol.

C'est Homberg qui entreprit les premières expériences exactes sur la saturation des bases par les acides (1699). Bergmann et Kirwan reprirent plus tard l'étude de cette question. Enfin, en 1777, Wentzel fit connaître la loi qui porte son nom.

Il fut conduit à cette découverte originale en cherchant à approfondir un phénomène de double décomposition jusque-là inexpliqué.

Ses contemporains n'avaient pu réussir à découvrir la raison du fait suivant : Un mélange de dissolutions neutres de sulfate de potasse et de nitrate de chaux donne du nitrate de potasse qui reste dissous et un précipité de sulfate de chaux ; les deux sels formés dans la réaction sont neutres comme les premiers. A quelle cause convient-il d'attribuer la permanence de la neutralité ?

Pour résoudre ce problème, Wentzel fit l'analyse des quatre sels ci-dessus.

Il trouva que 363 parties de nitrate de chaux renferment 123 parties de chaux et 240 d'acide nitrique. Il détermina ensuite, par expérience, la quantité d'acide sulfurique nécessaire à la saturation de 123 de chaux ; cette quantité fut trouvée égale à 181,5, et ce poids d'acide pouvait neutraliser lui-même 220 de potasse. Il reconnut enfin que pour précipiter 363 de nitrate de chaux, il faut précisément $181,5 + 220 = 401,5$ parties de sulfate de potasse ; le poids de sulfate de chaux précipité est de 304,5 parties $= 123$ de chaux $+ 181,5$ d'acide sulfurique. D'où il résulte que les 240 parties d'acide nitrique qui étaient combinées avec 123 de chaux, ont dû s'unir intégralement aux 220 de potasse du sulfate de potasse, puisque la liqueur ne renferme pas d'acide libre. Cette conclusion a été vérifiée par l'analyse du nitrate de potasse.

Ainsi il suffit de mélanger les dissolutions de nitrate de chaux et de sulfate de potasse, en proportions telles que l'acide sulfurique du second sel puisse neutraliser le second, pour que du même coup l'acide nitrique séparé de la chaux sature exactement la potasse primitivement combinée au sulfate.

On peut énoncer cette conclusion d'une façon plus générale et dire : *Les quantités des diverses bases qui neutralisent un poids donné d'un acide neutralisent aussi un même poids d'un acide quelconque.*

Telle est la loi de Wentzel. Montrons maintenant comment l'idée d'équivalence en découle.

Dans l'expérience citée plus haut, la quantité d'acide azotique primitivement unie à la chaux neutralise la quantité de soude abandonnée par l'acide sulfurique ; et ces mêmes poids de base neutralisent successivement une quantité constante d'acide sulfurique. On peut donc dire que 123 parties de chaux et 222 parties de potasse s'*équivalent* par rapport à 240 parties d'acide nitrique ou 181,5 parties d'acide sulfurique.

Ces équivalents ou nombres proportionnels rendent un service considérable. Ainsi, la composition du sulfate de potasse et du nitrate de chaux étant établie, il a suffi de déterminer la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour saturer la chaux, pour connaître la composition du nitrate de potasse. En général les bases s'unissent dans les mêmes rapports à tous les acides. Il suffit donc de déterminer, une fois pour toutes, le rapport suivant lequel elles s'unissent à un acide, pour connaître aussitôt le rapport suivant lequel elles se combinent à un autre acide quelconque. Dès que l'on a fait l'analyse de l'un de ces nouveaux sels, on peut calculer aisément la composition des sels qui forment les autres bases avec cet acide.

§ 2. — LOI DE RICHTER.

Quelques années plus tard, Richter revint sur l'étude du même sujet. Il s'attacha surtout aux phénomènes de la précipitation d'un métal dans une dissolution de sel neutre par un autre métal. Ici encore on observe la permanence de la neutralité. Ainsi, si l'on plonge une lame de cuivre dans une solution de nitrate d'argent, ce dernier est entièrement déplacé par le cuivre, sans que la liqueur devienne acide ou qu'on observe le moindre dégagement de gaz.

Richter conclut de ces expériences que *dans tout sel neutre d'un genre déterminé le rapport du poids de l'acide à celui de l'oxygène combiné dans la base est un nombre constant.* On peut encore exprimer cette idée sous une autre forme, et dire que *les quantités d'oxydes qui neutralisent un même poids d'acide renferment la même quantité d'oxygène.*

A la suite de ce travail, Richter publia des tables indiquant les poids de bases qui saturent 1000 parties d'un même acide, et les poids d'acides qui forment des sels neutres avec 1000 parties d'une même base. Mais les analyses inexactes qu'il exécuta le conduisirent à cette conclusion singulière, que les poids de la première série varient en raison arithmétique, tandis que ceux de la seconde forment une progression géométrique.

Il reconnut enfin, ainsi que nous l'avons démontré dans le paragraphe précédent, que, dès que l'on a déterminé les poids divers des bases qui neutralisent un acide, il suffit, pour en déduire les poids divers de bases qui saturent un autre acide, de connaître la quantité de l'une de ces bases nécessaires pour neutraliser cet acide.

C'est une table de ce genre que Fischer a publiée en 1802. Nous croyons utile de la reproduire ; on jugera par là de l'imperfection des méthodes analytiques alors en usage (1).

BASES	NOMBRES DE FISCHER	NOMBRES ACTUELS	ACIDES	NOMBRES DE FISCHER	NOMBRES ACTUELS
Alumine...........	525	428	Acide sulfurique....	1000	1000
Magnésie..........	615	500	— fluorhydrique.	427	500
Ammoniaque.......	672	»	— carbonique...	577	550
Chaux..............	793	700	— chlorhydrique	712	912
Soude..............	859	775	— oxalique.....	755	900
Strontiane.........	1329	1295	— phosphorique.	979	887
Potasse...........	1605	1177	— formique.....	988	925
Baryte............	2222	1912	— succinique...	1209	1224
			— nitrique.....	1405	1350
			— acétique.....	1480	1275
			— citrique......	1683	1375
			— tartrique.....	1694	1650

(1) Hermann Kopp, *Geschichte der Chemie*, t. II, p. 364.

§ 3. — LOI DE BERZELIUS. ÉQUIVALENTS DES SELS DES ACIDES MONOBASIQUES.

Berzelius a généralisé la loi de Richter. Ayant analysé avec beaucoup de soin un grand nombre de sels, il trouva que les équivalents des acides qu'ils renferment, autrement dit la quantité de chacun d'eux capable de se combiner à une quantité de base renfermant 8 d'oxygène, contiennent des poids d'oxygène égaux à 8 ou à un multiple de 8.

Le tableau suivant, qui contient les poids équivalents d'un certain nombre d'acides, mettra ce fait en évidence :

1 éq. = 40	d'acide sulfurique contient.	16 de soufre et 24	$= 8 \times 3$ d'oxygène.
— 54	d'acide azotique..........	14 d'azote et 40	$= 8 \times 5$ —
— 75,5	d'acide chlorique........	35,5 de chlore et 40	$= 8 \times 5$ —
— 91,5	d'acide perchlorique......	35,5 de chlore et 56	$= 8 \times 7$ —
— 167	d'acide iodique..........	127 d'iode et 40	$= 8 \times 5$ —
— 111,2	d'acide permanganique...	55,2 de mang. et 56	$= 8 \times 7$ —

Toutes ces quantités d'acides se combinent, pour donner des sels neutres, à divers poids de bases contenant 8 d'oxygène. Le rapport entre l'oxygène de la base et celui de l'acide est donc 1 : 3 pour les sulfates, 1 : 5 pour les azotates, les chlorates et les iodates, 1 : 7 pour les perchlorates et les permanganates, etc.

On peut donc formuler cette loi générale : *Dans tous les sels neutres, il y a un rapport constant entre le poids de l'oxygène de l'acide et celui de la base.*

Cette relation permet de définir l'équivalent des métalloïdes : c'est la quantité pondérale de chacun d'eux que renferme le poids d'acide nécessaire à la saturation d'un poids de base contenant 8 d'oxygène. L'équivalent du métal exprime précisément le poids de cet élément qui s'unit à 8 d'oxygène pour former une base.

L'équivalent des sels alcalins neutres représente la somme des équivalents de base et d'acide qui se saturent en donnant naissance à un composé *neutre*, c'est-à-dire sans action sur la teinture de tournesol.

Quand on a affaire aux sels métalliques, la neutralité ne peut plus se définir d'après les divers changements de coloration de la teinture de tournesol. On regarde comme neutres les sels qui, par leur composition, se rapportent à un type défini. Ainsi on est convenu d'envisager comme sulfates neutres tous les sulfates qui offrent la même composition que les sulfates alcalins. Les sulfates de cuivre, de fer, de zinc, bien que faiblement acides au papier de tournesol, sont donc des sels neutres au même titre que le sulfate de potasse.

§ 4. — ÉQUIVALENTS DES SELS DES ACIDES ET DES BASES POLYATOMIQUES.

Pour déterminer la composition des sels neutres formés par des acides capables de se combiner avec des équivalents multiples d'une même base, acides qu'on désigne d'ordinaire sous le nom de *polybasiques*, la difficulté est plus grande.

L'acide sulfureux et l'acide carbonique, dans leur union avec les alcalis, peuvent donner deux séries de sels; l'acide phosphorique en forme trois. L'embarras est grand pour décider à quelle espèce il convient de rapporter les sels neutres. Il ne saurait être question d'employer la teinture de tournesol pour reconnaître la neutralité. Les carbonates et les bicarbonates alcalins présentent une forte réaction alcaline. Les phosphates bi- et tri-sodique bleuissent la teinture de tournesol, tandis que le phosphate monobasique est franchement acide.

Pour trancher cette difficulté, on est convenu d'envisager comme sulfites neutres les sels du type RO,SO^2 comme carbonates neutres les sels de la formule RO,CO^2, comme pyrophosphates neutres les sels $2RO,PO^5$ et comme phosphates neutres les phosphates tribasiques $3RO,PO^5$.

Certains métaux forment avec l'oxygène deux oxydes différents; tels le fer, le cuivre, le mercure. Les considérations tirées de l'isomorphisme servent alors de guide pour déterminer l'équivalent du métal. Ainsi, les sels du protoxyde de fer sont isomorphes avec les sels de zinc et de magnésie; ces oxydes renferment, d'après l'hypothèse généralement adoptée, l'équivalent de métal combiné à 8 parties d'oxygène. Par analogie, on admet donc que la formule de protoxyde de fer correspond à FeO, et celle du sesquioxyde à Fe^2O^3.

L'équivalent de l'alumine doit être rapproché de celui du sesquioxyde de fer avec lequel elle est isomorphe. Sa formule doit donc s'écrire Al^2O^3. D'après la loi de Berzelius, le rapport de l'oxygène de la base à l'oxygène de l'acide étant toujours 1 : 3 dans les sulfates, il s'ensuit qu'une base qui contient 3 équivalents d'oxygène doit s'unir à une quantité d'acide en renfermant 9 équivalents; la formule du sulfate d'alumine doit donc s'écrire $Al^2O^3,3SO^3$. Les sulfates de sesquioxyde de fer et de chrome doivent se rattacher au même type.

Mais il n'est plus vrai de dire que les masses chimiques représentées par les symboles Al^2O^3, Fe^2O^3, Cr^2O^3 sont équivalentes aux poids de chaux ou de potasse représentés par les formules CaO,KO. Les équivalents adoptés pour les premiers oxydes sont trois fois trop forts quand on les compare aux seconds, puisqu'ils se combinent avec une quantité trois fois plus grande d'acide sulfurique. Aussi Gay-Lussac, n'admettant avec raison d'équivalence qu'entre les quantités d'oxydes capables de saturer le même poids d'acide, avait-il proposé de diviser par trois la formule de l'alumine qu'il écrivait $Al_{\frac{2}{3}}O$. La quantité pondérale exprimée ainsi est rigoureusement équivalente aux poids des bases alcalines ou alcalino-terreuses qui neutralisent une molécule d'acide sulfurique, et la composition de tous les sulfates peut s'exprimer par une formule unique.

Mais cette notation n'a pas prévalu. Des faits nouveaux n'ont pas tardé à im-

poser aux chimistes l'idée de la plurivalence d'un certain nombre de bases et d'acides. L'idée d'équivalence se borne à exprimer les rapports pondéraux qui président aux combinaisons, elle ne peut rien nous apprendre sur la grandeur absolue des molécules acides ou basiques. A côté des bases polyacides précédentes sont venus se ranger, à la suite des mémorables travaux de Graham, les acides polybasiques. L'acide phosphorique, en se combinant successivement avec 1, 2, 3 équivalents d'eau, peut engendrer trois hydrates distincts dont la capacité de saturation varie proportionnellement à la quantité d'eau basique qu'ils renferment. L'alumine est *triacide* parce qu'elle exige pour se saturer une quantité d'acide trois fois plus grande que la potasse. L'acide phosphorique est *tribasique* parce qu'il peut se combiner successivement à trois équivalents de potasse. Une molécule de cet acide équivaut par suite à 3 équivalents d'un acide monobasique tel que l'acide azotique.

Des considérations du même ordre ont conduit à doubler la formule d'un certain nombre d'acides tels que les acides sulfureux, sulfurique et carbonique, qui peuvent se combiner aux bases en deux proportions en donnant des sels neutres et acides.

La chimie organique offre un grand nombre d'exemples d'acides polybasiques proprement dits. Mais, à côté de ces composés, il en existe d'autres se rattachant au type de l'acide lactique et qui présentent les caractères d'acides-alcools. L'étude thermique des acides minéraux a montré qu'un certain nombre d'entre eux sont assimilables à ces acides à fonction mixte. D'après M. Berthelot, l'acide carbonique et l'acide sulfhydrique se rapprochent à beaucoup d'égards de l'acide salicylique, tandis que l'acide phosphorique est à la fois acide fort, acide faible et alcool, ainsi que le prouvent les quantités de chaleur inégales dégagées dans son union avec les équivalents successifs de base alcaline (voy. p. 305).

Quel que soit l'intérêt qui s'attache à cette question, nous n'y insisterons pas davantage. Il suffit à notre objet d'avoir rappelé les lois fondamentales de la composition des sels et les principes qui ont guidé les chimistes dans la détermination des équivalents des acides et des bases. Les méthodes qui ont servi à fixer les équivalents de corps simples ont été décrites avec beaucoup de soin par M. Urbain, dans le tome II de l'*Encyclopédie*, auquel nous renverrons le lecteur désireux d'approfondir l'étude de la chimie pondérale.

BIBLIOGRAPHIE

ANDREWS. — Sur la chaleur développée pendant la combinaison des acides avec les bases. *Ann. de chim. et de phys.* [3], IV, 316.
— Des variations de température qui accompagnent les substitutions basiques. *Ann. de chim. et de phys.* [3], XIV, 68.
BERTHELOT. — Essai de mécanique chimique.
— Sur la décomposition de l'azotate d'ammoniaque. *Ann. de chim. et de phys.* [4], XVIII, 68.
— Sur l'action chimique de la lumière. *Ann. de chim. et de phys.* [4], XVIII, 83.
— Sur les transformations isomériques. *Ann. de chim. et de phys.* [4], XVIII, 89.
— Sur les lois qui président au partage d'un corps entre deux dissolvants. *Ann. de chim. et de phys.* [4], XXVI, 408.
— Recherches calorimétriques sur l'état des corps dans les dissolutions. Union des alcools avec les bases. *Ann. de chim. et de phys.* [4], XXIX, 289.
— Parallèle entre la formation des sels solides. *Ann. de chim. et de phys.* [4], XXIX, 328.
— Recherches sur les forts acides et les acides faibles. *Ann. de chim. et de phys.* [4], XXIX, 433.
— Recherches sur les sels métalliques et sur les sels ferriques en particulier. *Ann. de chim. et de phys.* [4], XXX, 145.
— Sur la constitution des sels acides en dissolution. *Ann. de chim. et de phys.*, XXX, 433.
— Sur le bisulfate de potasse anhydre. *Ann. de chim. et de phys.* [4], XXX, 442.
— Sur la dissolution. *Ann. de chim. et de phys.* [5], IV, 21.
— Mélanges réfrigérants. *Ann. de chim. et de phys.* [5], IV, 47.
— Sur la formation des précipités. *Ann. de chim. et de phys.* [5], IV, 160.
— Sur la redissolution des précipités. *Ann. de chim. et de phys.* [5], IV, 205.
— Sur la dissolution des acides et des alcalis. *Ann. de chim. et de phys.* [5], IV, 445.
— Remarques sur les hydrates définis formés par les acides et les alcalis dissous. *Ann. de chim. et de phys.* [5], IV, 460.
— Sur la constitution des hydrates dissous. *Ann. de chim. et de phys* [5], IV, 488.
— Sur la chaleur dégagée dans la réaction entre les alcalis et l'eau. *Ann. de chim. et de phys.* [5], IV, 488.
— Sur la constitution des dissolutions alcalines. *Ann. de chim. et de phys.* [5], IV, 534.
— Recherches sur les sels doubles et sur leur rôle dans les dissolutions salines. *Ann. de chim. et de phys.* [5], XXIX, 231.
BERTHELOT et JUNGFLEISCH. — Sur les lois qui président au partage d'un corps entre deux dissolvants. *Ann. de chim. et de phys.* [4], XXVI, 396.
BERZELIUS. — Traité de chimie.
BLAGDEN. — Experiments on the effect of various substances in lowering the point of fusion of water. *Phil. trans.*, LXXVIII, 277, et *Ann. de chim. et de phys.* [2], XII, 318.
BOUTY. — Sur la conductibilité des dissolutions salines très étendues. *Comptes rendus*, XCVIII, 141.
BULIGINSKI. — Sur la capillarité des dissolutions salines. *Ann. de chim. et de phys.* [4], XV, 505.
CHAPTAL. — Éléments de chimie (Montpellier, 1790).
DE COPPET. — Température de congélation des dissolutions. *Ann. de chim. et de phys.* [4], XXIII, 366, XXV, 502 et XXVI, 98.
— Dissociation des hydrates salins dans les solutions aqueuses. Note sur la saturation. *Comptes rendus*, LXXVI, 434.
— Théorie de la surfusion et de la sursaturation. *Ann. de chim. et de phys.* [5], VI, 275.
DAVY. — De l'action des acides sur les sels appelés hyperoxymuriates. *Ann. de chim. et de phys.* (1816), I, 76.
DEBRAY. — Dissociation du carbonate de chaux. *Comptes rendus*, LXIV, 603.
— Dissolution des sels hydratés. *Comptes rendus*, LXXIX, 180.
— Sur la loi de congélation des dissolutions salines. *Comptes rendus*, t. XCVII, p. 825.
DESPRETZ. — Recherches sur le maximum de densité de l'eau pure et des dissolutions aqueuses. *Ann. de chim. et de phys.* [2], LXX, 5.
— Observations relatives à la congélation. *Comptes rendus*, V, 19.

Ditte. — Décomposition des sels par l'eau. *Comptes rendus*, LXXIX, 915, 956, 1254.
— Dissociation par des liquides autres que l'eau. *Comptes rendus*, XCI, 256.
Dufour. — Recherches sur la solidification. *Ann. de chim. et de phys.* [3], LXVIII, 370 et 385
Dulong. — Sur les combinaisons du phosphore avec l'oxygène. *Ann. de chim. et de phys.* [2], II, 141.
Étard. — Sur les courbes de solubilité des sels. *Comptes rendus*, XCVIII, 993.
— Solubilité des sels. *Comptes rendus*, XCVIII, 1276.
— Solubilité de quelques sels halogènes. *Comptes rendus*, XCVIII, 1432.
Faraday. — Recherches expérimentales sur l'électricité, I.
Favre. — Recherches thermiques sur les mélanges. *Comptes rendus*, LXXIII, 717.
— Recherches thermiques sur l'énergie voltaïque. *Comptes rendus*, LXXIII, 890 et 936.
— Recherches thermiques sur l'électrolyse des bases alcalines et des sulfates alcalins. *Comptes rendus*, LXXIII, 767, 1036, 1186 et 1258.
— Recherches thermiques sur les dissolutions alcalines. *Comptes rendus*, LXXVII, 101.
Favre et Silbermann. — Recherches sur les quantités de chaleur dégagées dans les actions chimiques et moléculaires. *Ann. de chim. et de phys.* [3], XXXIV, 357 ; XXXVI, 5, et XXXVII, 406.
Favre et Valson. — Recherches thermiques sur la dissolution cristalline. *Comptes rendus*, LXXIII, 1144 ; LXXIV, 1016, 1165 ; LXXV, 330, 385, 798, 925, 1000, 1066 ; LXXVII, 577, 802, 907 ; LXXIX, 968, 1036.
Fremy. — Recherches sur les acides métalliques. *Ann. de chim. et de phys.* [3], XXX, 129
Gay-Lussac. — Mémoire sur la dissolubilité des sels dans l'eau. *Ann. de chim. et de phys.* [2], XI, 296.
Gérardin. — Solubilité des sels dans un mélange d'eau et d'alcool. *Ann. de chim. et de phys.* [4], V, 129.
Gernez. — Sur la cristallisation des solutions salines sursaturées et sur la présence normale du sulfate de soude dans l'air. *Comptes rendus*, LX, 833 et 1027.
— Sur les causes d'erreur que présente l'étude des solutions salines sursaturées. *Comptes rendus*, LXXI, 289 et 847.
— Séparation des tartrates droits et gauches. *Comptes rendus*, LXIII, 843.
— Cristallisation des substances hémiédriques. *Comptes rendus*, LXVI, 853.
— Action des lames minces liquides sur les solutions sursaturées. *Comptes rendus*, LXXV, 1705.
— Notes sur la sursaturation. *Comptes rendus*, LXXVI, 566, et LXXIX, 912.
— Sur les solutions d'alun de chrome. *Comptes rendus*, LXXIX, 1332.
— Les solutions salines sursaturées. Revue des cours scientifiques (1867).
Graham. — Sur l'isomérie de l'acide phosphorique. *Ann. de chim. et de phys.* [2], LVIII, 88.
— Chaleur de dissolution. *Ann. de chim. et de phys.* [3], VIII, 151, et XIII, 188.
C. de Hauer. — Solubilité des sels isomorphes et de leurs mélanges. *Journ. für prakt. Chem.*, CIII, 114, et *Bull. Soc. chim.*, X, 9.
Hess. — Recherches sur les quantités de chaleur dégagée dans les actions chimiques. *Ann. de chim. et de phys.* [2], LXXIV, 325.
— Recherches thermo-chimiques. *Ann. de chim. et de phys.* [2], LXXV, 80, et [3] IV, 211 et 290.
Kopp (H.). — Chaleurs spécifiques. *Ann. de Poggend.*, LXXV, 98. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXXVI, 362, et supplément, III, 289.
Lamy. — Solubilité de la chaleur dans l'eau. *Comptes rendus*, LXXXVI, 133.
Lechatelier. — Sur le mécanisme de la prise du plâtre. *Comptes rendus*, XCVI, 715.
— Applications des phénomènes de sursaturation à la théorie du durcissement de quelques ciments et mortiers. *Ibid.*, 1056.
— Sur les lois de la décomposition des sels par l'eau. *Comptes rendus*, XCVIII, 675.
Lecoq de Boisbaudran. — Théorie de la dissolution et de la cristallisation. *Comptes rendus*, LXXV, 450.
— Théorie de la sursaturation et de la surfusion. *Comptes rendus*, LXXVIII, 1329.
— Mémoires sur la sursaturation. *Ann. de chim. et de phys.* [4], IX, 183, et XVIII, 246, et *Comptes rendus*, LXIII, 95 ; LXIV, 1249 ; LXV, 111 ; LXVI, 497 ; LXXIX, 802, 1074 et 1491.
Legrand. — Recherche sur les variations que les sels dissous produisent dans le point d'ébullition des solutions salines. *Ann. de chim. et de phys.* [2], t. LIX, p. 423.
Lemoine. — Étude sur l'action chimique de la lumière. *Comptes rendus*, CXII, 1208.
Liebig. — Sur la constitution des sels. *Ann. der Chem. und Pharm.*, XXVI, 72.
Lœwel. — Mémoires sur la sursaturation des solutions salines. *Annales* [3], XXXII, 62 ; XXXIII, 334 ; XXXVII, 155 ; XLIII, 405 ; XLIV, 313 ; XLIX, 32.
Marignac. — Influence de l'eau sur les sels. *Arch. des sc. phys.*, XXXVI, 319.

MARIGNAC. — Recherches sur les chaleurs spécifiques, les densités et les dilatations de quelques dissolutions salines. *Ann. de chim. et de phys.* [4], XXII, 385.
— Sur les chaleurs spécifiques des solutions salines. *Ann. de chim. et de phys.* [5], VIII, 410.
— Sur la solubilité du sulfate de chaux et l'état de sursaturation de ses dissolutions. *Ann. de chim. et de phys.* [5], I, 274.
VAN DER MENSBRUGGE. — Action des lames minces sur les solutions sursaturées. *Comptes rendus*, LI, 504.
MICHEL et KRAFT. — Mémoire sur les dissolutions salines. *Ann. de chim. et de phys.* [3], XLI, 471.
MOUTIER. — Sur la chaleur de dissolution des sels. *Ann. de chim. et de phys.* [4], XXVIII, 515.
NEUMANN. — Chaleurs spécifiques. *Ann. de Poggend.*, XXIII, 21.
NORDENSKJOLD. — Influence de la température sur la solubilité des sels dans l'eau. *Ann. de chim. et de phys.* [4], XVII, 479.
OUDEMANS. — Variation du pouvoir rotatoire dans la dissolution. *Bull. Soc. chim.*, XIX.
PARMENTIER et AMAT. — Sur un cas de dimorphisme observé avec l'hyposulfite de soude. *Comptes rendus*, XCVIII, 735.
PERSON. — Recherches sur la chaleur spécifique des dissolutions salines. *Ann. de chim. et de phys.* [3], XXXIII, 437.
— Recherches sur la chaleur latente de dissolution. *Ann. de chim. et de phys.* [3], XXXIII, 448.
PERSOZ. — Solubilité. *Comptes rendus*, LXI, 915.
— Sur la solubilité en général et celle des sels en particulier. *Ann. de chim. et de phys.* [2], XLIII, 276.
PFAFF. — Solubilité des mélanges de sels. *Ann. der Chem. und Pharm.* (1856).
PFAUNDLER. — Mélanges réfrigérants. *Jahresbericht für*, 1875, 59.
RAOULT. — Sur le point de congélation des dissolutions salines. *Ann. de chim. et de phys.* [5], XX, et [6], II.
— Sur le point de congélation des sels, des métaux biatomiques. *Comptes rendus*, XCVIII, 1047.
— Sur le point de congélation des dissolutions salines. *Comptes rendus*, XCIX, 324.
— Action de l'eau sur les sels doubles. *Comptes rendus*, XCXIX, 914.
REGNAULT. — Sur les chaleurs spécifiques des corps composés solides et liquides. *Ann. de chim. et de phys.* [3], I, 129.
RICHTER. — Stœchiométrie (1792-94). *Ueber die neueren Gegenstande in der chemie* (1802).
RUDORFF. — Sur la congélation des dissolutions. *Ann. de Poggend.* (1861-64), CXIV, 63; CXVI, 55; CXXII, 337.
— Sur les mélanges réfrigérants. *Ann. de chim. et de phys.* [4], III, 496.
— Sur le froid produit par la dissolution des sels dans l'eau. *Ann. de chim. et de phys.* [4], XVII, 480.
— Sur la solubilité des mélanges de sels. *Ann. de Poggend.* (1873), CXLVIII, 456, et *Journ. de phys.*, II, 367.
H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. — Remarques sur la formation des cristaux. *Bull. Soc. chim.*, II, 175.
SCHULLER. — Expériences sur les chaleurs spécifiques de dissolution. *Ann. de Poggend.* (1869), CXXXVI, 70, et CXL, 484. — *Ann. de chim. et de phys.* [4], XVII, 478.
THOMSEN. — Formation des sels. *Ann. Pogg.*, CXXXVIII, 65, 201, 497.
— Chaleur de neutralisation des acides. *Ann. Pogg.*, CXXXIX, 193, et CXL, 88, 497, 532.
— Chaleur de neutralisation des bases. *Ann. Pogg.*, CXLIII, 354, 497.
— Neutralisation. *Journ. für prakt. Chem.*, XIII, 242 et 348; XIV, 413; XV, 435; XVI, 97, 323.
VALSON. — Sur les actions moléculaires dans le chlore, le brome et l'iode. *Comptes rendus*, LXIX, 1140.
— Études sur les actions moléculaires. *Comptes rendus*, LXX, 1040.
— Sur une relation entre les actions capillaires et les densités dans les solutions salines. *Comptes rendus*, LXXIV, 103.
VIOLLETTE. — Sur la cristallisation des solutions sursaturées. *Comptes rendus*, LX, 831, 973, 975.
— Sur la cause de la cristallisation des solutions salines sursaturées. *Comptes rendus*, LXXVI, 171 et 713.
H. DE VRIES. — Sur la force osmotique des solutions salines diluées. *Comptes rendus*, XCVII, 1083.

WENTZEL. — Vorlesungen über die chemische Verwandschaft der Kœrper (1777).
WŒSTYN. — Note sur les chaleurs spécifiques. *Ann. de chim. et de phys.* [3], XXIII, 295.
WULLNER. — Expériences sur la tension des vapeurs émises par les dissolutions des sels hydratés. *Ann. de chim. et de phys.*, LIII, 497, et LX, 245.
WURTZ. — Recherches sur la constitution des acides du phosphore. *Annales* [3], XVI, 191.
— Leçons de philosophie chimique (1864).
— Histoire des doctrines chimiques.
— Dictionnaire de chimie pure et appliquée.

QUATRIÈME PARTIE

STATIQUE CHIMIQUE

CHAPITRE PREMIER

LOIS DE BERTHOLLET.

§ 1er. — LES PREMIÈRES IDÉES SUR L'AFFINITÉ.

L'affinité peut être définie « la résultante des actions qui tiennent unis les éléments des corps composés. » On évite ainsi toute hypothèse sur la nature de cette force et l'on indique en même temps qu'elle est susceptible de mesure.

On a longtemps confondu la combinaison chimique avec les phénomènes physiques qui provoquent le changement d'état des composés. Barchusen paraît être le premier qui ait fait usage du terme *affinité* pour distinguer les actions chimiques. D'après lui, les éléments s'unissent par suite d'une certaine ressemblance dans leur constitution ; le mot affinité signifie donc ici *analogie, lien de parenté*. Il reconnut en outre que, sous l'action de la chaleur, les éléments qui forment les corps composés se séparent ou donnent naissance à de nouveaux groupements.

Toute autre était l'opinion de Boerhaave sur l'affinité. Il distingua nettement la combinaison proprement dite de la dissolution. Il montra que l'eau régale ne dissout pas seulement l'or, mais qu'elle s'y unit entièrement pour donner naissance à un composé dont les propriétés sont distinctes de celles du métal et de l'acide. Cette tranformation est due à une force en vertu de laquelle les corps de nature différente s'attirent et restent liés l'un à l'autre. La combinaison est donc une union, un véritable mariage ; et, développant cette comparaison, Boerhaave retrouve dans la chaleur, le frémissement, le bouillonnement, qui se produisent au moment de l'attaque du métal, l'image des fêtes bruyantes d'un jour de noces. Sans nous attarder à cet épithalame où la verve poétique du chimiste hollandais s'est donné carrière, il suffira de signaler tout ce qu'il y a de sagacité profonde, dans cette analyse des phénomènes qui accompagnent la combinaison.

Quelques années auparavant, un chimiste français, Geoffroy l'aîné, avait entrevu

l'idée des *affinités électives*, comme on peut en juger par ce passage, extrait de sa *Table des rapports observés entre les différentes substances* : « Toutes les fois que deux substances qui ont quelque disposition à se joindre l'une à l'autre, se trouveut unies ensemble, s'il en survient une troisième qui ait plus de rapport avec l'une des deux, elle s'y unit *en faisant lâcher prise à l'autre.*» Ainsi la force qui préside aux actions chimiques est une grandeur mesurable, et tous les corps peuvent être classés d'après l'énergie comparative de leurs affinités. La table suivante, empruntée à la publication de Geoffroy, constitue donc à tous égards un curieux document :

TABLE DES DIFFÉRENTS RAPPORTS OBSERVÉS ENTRE DIFFÉRENTES SUBSTANCES (1718).

Esprits ardents.	Acide du sel marin.	Acide nitreux.	Acide vitriolique.	Terres absorbantes.	Sel alcali fixe.	Sel alcali volatil.	Substances métalliques.	Soufre minéral.	Mercure.	Plomb.	Cuivre.	Argent.	Fer.	Antimoine.	Eau.
Sel alcali fixe.	Étain.	Fer.	Principe huileux ou soufre primitif	Acide vitriolique.	Acide vitriolique.	Acide vitriolique.	Acide du sel marin.	Sel alcali.	Or.	Argent.	Mercure.	Plomb.	Anti. moine.	Fer.	Esprit de vin et esprits ardents.
Sel alcali volatil.	Antimoine.	Cuivre.	Sel alcali fixe.	Acide nitreux.	Acide nitreux	Acide nitreux.	Acide vitriolique.	Fer.	Argent.	Cuivre.	Pierre calaminaire.	Cuivre.	Argent, cuivre, plomb.	Argent, cuivre, plomb.	Sels.
Terres absorbantes.	Cuivre.	Plomb.	Sel alcali volatil.	Acide du sel marin.	Acide du sel marin.	Acide du sel marin.	Acide nitreux.	Cuivre.	Plomb.	»	»	»	»	»	»
Substances métalliques.	Argent.	Mercure.	Terres absorbantes.	»	Esprit de vinaigre.	»	Esprit de vinaigre.	Plomb.	Cuivre.	»	»	»	»	»	»
»	Mercure.	Argent.	Fer.	»	Soufre minéral.	»	»	Argent.	Zinc.	»	»	»	»	»	»
»	»	»	Cuivre.	»	»	»	»	Antimoine.	Antimoine.	»	»	»	»	»	»
»	»	»	Argent.	»	»	»	»	Mercure.	»	»	»	»	«	»	»
»	Or.	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»

Nous avons reproduit cette table de Geoffroy, parce qu'elle marque une date dans l'histoire de la chimie. C'est la première tentative de mesure des affinités. La substance qui occupe la tête de chacune des colonnes étant prise comme point de comparaison, les substances qui suivent sont rangées verticalement d'après l'ordre décroissant de leur affinité pour ce corps qui leur sert d'étalon commun.

Inutile d'insister sur le peu de valeur d'une table qui attribue une fixité immuable à des rapports qui varient avec les conditions multiples des réactions. Geoffroy commettait en outre cette faute capitale de confondre les effets dus à la décomposition avec ceux qui résultent de la saturation des acides par les bases. La quatrième colonne, consacrée aux affinités de l'acide sulfurique pour des substances de fonction chimique différente, fait ressortir toute l'imperfection de cette classification.

Un demi-siècle plus tard, en 1775, Bergman reprit cette idée de mesure des affinités. Il distinngua l'*attraction d'agrégation* des molécules d'une même substance (c'est ce que nous nommons aujourd'hui *la cohésion*) et l'*attraction de composition* qui s'exerce entre les molécules hétérogènes (c'est l'affinité proprement dite). Il donna à cette attraction chimique les noms *d'attraction élective simple* et *d'attraction élective double*, selon qu'elle donne naissance à des phénomènes de substitution ou de double échange. Bergmann considérait l'affinité comme une force constante, dont les effets peuvent être contrariés ou masqués par d'autres causes, telles que la volatilité, la solubilité etc. Il dressa des tables d'attractions électives simples, dans lesquelles l'ordre relatif des affinités des bases pour les acides est indiqué d'une façon assez satisfaisante; les quelques erreurs qu'elles contiennent proviennent de cette conception à priori que l'ordre des affinités est le même quand on passe d'un acide à l'autre. C'est ainsi qu'ayant conclu de la précipitation des sulfates alcalins par la baryte à une affinité supérieur de cette base pour l'acide sulfurique, il la plaça en tête de la liste des attractions électives de l'acide chlorhydrique. Pendant longtemps, on admit sur la foi de ces tables d'affinité que la baryte peut déplacer les alcalis de leur base, et l'on tenta même d'exploiter industriellement la décomposition du sel marin par la baryte.

Kirwan distingua les affinités en *quiescentes* et en *divellentes*. Les premières sont incapables de déranger l'équilibre primitif du système résultant de l'union d'une base et d'un acide; les secondes, dont la somme représente une énergie supérieure à celle qui a été consommée pour former le système dans son état actuel, tendent à l'amener par double décomposition à un nouvel état plus stable.

Mais faute d'une méthode de mesure convenable pour évaluer le travail des affinités, ces tentatives ne purent aboutir et furent bientôt oubliées.

§ 2. — LA STATIQUE CHIMIQUE D'APRÈS BERTHOLLET.

L'affinité et la cohésion. — A la suite de ces avortements successifs, les théories relatives au mécanisme de l'action chimique tombèrent dans le dis-

crédit. On délaissa ces recherches pour la détermination des proportions pondérales qui président aux combinaisons, espérant retrouver dans ces proportions l'expression des coefficients affinitaires. Aussi le grand ouvrage de Berthollet sur la statique chimique, dans lequel il cherchait à rattacher toutes les réactions à des causes physiques, eut-il un immense retentissement.

Berthollet repoussa de la façon la plus absolue, toute idée d'affinités électives. Il montra que, dans un grand nombre de circonstances, la combinaison ne résulte pas seulement de l'attraction chimique; la *cohésion* joue presque toujours un rôle prépondérant. Ces deux forces antagonistes, la cohésion te l'affinité, sont à l'œuvre dans tous les phénomènes de la chimie; le sens des réactions est déterminé par leur grandeur respective. La dissolution, la précipitation, la cristallisation, dépendent de l'énergie variable de la cohésion, opposée à l'affinité du liquide pour le solide. D'après Berthollet, « la force de cohésion n'exerce pas seulement sa puissance dans les corps qui sont actuellement solides, mais avant ce terme; c'est elle qui préexistant à cet état, le réalise ».

La cohésion n'est pas la seule force physique capable de modifier les effets de l'affinité. La *force expansive* du calorique, en tendant à accroître la distance des molécules, s'oppose, en effet, à leur combinaison. Mais il peut arriver qu'en changeant l'état d'agrégation des solides, l'action de la chaleur facilite leur tendance à produire de nouveaux composés.

Quant à l'*affinité*, elle est elle-même proportionnelle aux *quantités* des corps en présence. Il en résulte que « l'action d'une substance diminue en raison de la saturation qu'elle éprouve. » Aussi d'après Berthollet, « la saturation réciproque des acides et des bases doit être regardée comme la mesure de leur affinité, si l'on prend en considération les quantités respectives qui sont nécessaires pour produire cet effet. D'où il suit que les affinités des acides pour les alcalis ou des alcalis pour les acides, sont proportionnelles à leur capacité de saturation. » En d'autres termes, l'affinité des bases et des acides est en raison inverse de leurs équivalents.

Suivons Berthollet dans les développements qu'il a donnés à cette idée.

Action réciproque des acides et des alcalis. — D'après lui, la propriété corrélative des bases et des acides de se saturer mutuellement doit être considérée comme un « attribut général. » Cette action s'exerce, conformément aux principes qu'on vient d'exposer, d'après l'affinité et la quantité pondérale des composés en présence.

La capacité de saturation des acides se mesure par la quantité de chacun d'eux qui est nécessaire pour saturer un poids donné d'alcali; cette grandeur exprime en même temps l'énergie respective de leur affinité. Cette affinité est donc en raison inverse des quantités pondérales requises pour neutraliser la même quantité d'une base.

« J'ai désigné par le nom de *masse chimique* », dit Berthollet, « cette faculté de produire une saturation, cette puissance qui se compose de la quantité pondérale d'un acide et de son affinité; selon cette définition, les masses qui sont mises en action sont proportionnelles à la saturation qu'elles peuvent pro-

duire. » On peut exprimer ces considérations sous une forme plus intelligible, en disant que la masse chimique d'un acide est en raison inverse de son équivalent.

Remarquons, en outre, que dans les sels résultant de la combinaison des acides et des alcalis, la cohésion se trouve accrue, et que les propriétés physiques des nouveaux composés diffèrent profondément de celle de leurs générateurs.

Action d'un acide sur un sel neutre. — Quand on ajoute un acide à un sel neutre dissous, les deux acides agissent sur la base, chacun en raison de sa masse, comme s'il n'y avait pas de combinaison préalable. Ils se partagent la base proportionnellement à leur masse chimique, et une partie de l'acidité du premier redevient disponible.

Il ne peut être ici question d'affinité élective. L'acide agit proportionnellement à sa capacité de saturation et à sa quantité.

La cohésion intervient à ce moment, et, dans quelques circonstances, elle détermine l'insolubilité complète de la nouvelle combinaison ; celle-ci se précipite alors complètement, même en présence d'un excès d'acide qui ne peut vaincre la cohésion ainsi accrue. On peut citer comme exemple la précipitation des solutions des sels de baryte par l'acide sulfurique.

Dans d'autres cas, quand l'insolubilité du précipité n'est pas aussi complète, on peut vaincre l'effet de la cohésion par un excès d'acide plus ou moins considérable. C'est ainsi que l'acide oxalique ne précipite que partiellement les sels neutres de chaux, par suite de l'action dissolvante de l'acide primitivement combiné à la chaux. Il s'établit donc un équilibre entre la cohésion du sel insoluble et l'action dissolvante de l'acide, action proportionnelle au poids de celui-ci et qui peut devenir assez grande pour amener la redissolution du précipité.

Quand on fait réagir un acide sur une combinaison insoluble déjà formée, l'action est différente. L'acide ne peut agir qu'à la surface de séparation, et les couches voisines du solide se saturant bientôt, l'action s'arrêterait si par l'agitation on n'amenait de nouvelles couches au contact. On voit donc qu'ici, d'après une remarque profonde de Berthollet, l'action de l'acide est indépendante de sa quantité absolue ; elle ne dépend que de sa proportion relative dans la « *sphère d'activité* », c'est-à-dire du poids contenu dans l'unité de volume.

L'action d'une base alcaline sur un sel neutre obéit aux mêmes lois. En desséchant un mélange de parties égales de soude et de sulfate de potasse, et reprenant la masse par l'alcool pour enlever l'excès d'alcali, on obtient un résidu contenant du sulfate de potasse et du sulfate de soude. Il y a donc eu ici partage d'un acide entre deux bases. Mais en évaporant une solution de chlorure de sodium en présence de la chaux on n'observe pas d'action ; la faible quantit[illegible] de chaux qui entre en dissolution ne pouvant faire équilibre à la masse consid[illegible]rable de la soude.

On voit [illegible]donc que les acides et les alcalis agissent sur les solutions salines proportionnell[illegible]ment à leurs masses. Mais quand l'un des deux composés en présence est insol[illegible]ble, la cohésion modifie profondément les effets de l'affinité.

Précipités produits par les acides ou par les bases. — Berthollet croyait que la précipitation d'un sel par une base pouvait donner naissance à deux ordres de composés : 1° ceux dans lesquels la combinaison de l'acide et de la base acquiert une insolubilité que ne possédaient pas les éléments séparés ; 2° ceux dont la base n'était devenue soluble que par son union avec l'acide. Quand on verse dans une dissolution saline de cette seconde catégorie une autre base alcaline, celle-ci s'empare d'une partie de l'acide et une partie de la base du sel soluble se précipite, en donnant une combinaison insoluble, qui, d'après Berthollet, peut retenir des quantités variables d'acide. Il avait reconnu que la composition de ces précipités changeait suivant la concentration des liqueurs et suivant le degré de saturation de l'acide du sel par la base. Il se croyait autorisé à en conclure que les proportions relatives de base et d'acide du composé insoluble se modifient d'une façon continue, pendant toute la durée de la précipitation.

Inutile d'ajouter que les exemples invoqués par Berthollet sont sans portée. Les corps qu'il analysait étaient des mélanges et non des composé définis. On sait aujourd'hui qu'un grand nombre de sels basiques, soumis à des lavages prolongés, perdent continuellement une partie de leur acide jusqu'à se transformer en oxydes. Tels certains borates et certains azotates basiques. Aussi la loi des proportions définies a-t-elle rallié l'unanimité des chimistes ; elle est assise aujourd'hui sur des bases inébranlables.

Mais reprenons la suite de cet exposé. Berthollet montre par de nouveaux exemples que les affinités électives n'interviennent pas dans tous ces phénomènes. Si l'on ajoute un alcali à une dissolution de phosphate de chaux dans un acide, le phosphate de chaux reprend son insolubilité première parce que l'acide antagoniste est neutralisé. Si, au contraire, on verse de l'acide phosphorique dans une solution de chlorure de calcium, une partie seulement de la chaux sera précipitée à l'état de phosphate, l'autre portion restant dissoute par l'acide chlorhydrique ; la cohésion ne s'exercera pleinement qu'après la neutralisation de l'acide. La potasse étendue ne précipitant pas les solutions étendues de chlorure de strontium, qui se troublent au contraire par l'action des carbonates et des sulfates alcalins, on serait conduit à admettre un renversement des affinités électives de l'acide carbonique et de l'acide sulfurique comparées à celles de l'acide chlorhydrique, tandis que la différence des solubilités suffit à tout expliquer.

Action réciproque des sels neutres. — L'alcalinité et l'acidité étant mutuellement équilibrées dans les composés salins, elles n'ont plus d'influence sur l'action réciproque des sels neutres. On ne retrouve plus, en effet, dans les combinaisons neutres, les propriétés caractéristiques de leurs éléments. Leurs nouvelles propriétés dérivent de l'affinité réciproque des parties intégrantes de la combinaison.

Quand le mélange de deux sels neutres donne naissance à un précipité, le phénomène ne dépend donc plus que de l'accroissement de la force de cohésion. D'après Berthollet on doit considérer l'action de cette force comme préexistante à l'état solide dont elle est la cause efficiente. « Toutes les fois

qu'il se produit une substance solide dans une réaction, il faut chercher dans l'action réciproque des parties qui acquièrent la solidité, la cause même qui la produit, quoiqu'elle ne se manifestât pas auparavant. »

« ... Il suit de là que dans le mélange des substances liquides, les combinaisons qui doivent jouir d'une force de cohésion capable de les séparer, doivent se former et se séparer, en effet, par la même raison que l'eau mêlée avec l'alcool s'en sépare pour se congeler; mais de même que dans cet exemple il faut un plus grand degré de froid pour congeler l'eau, l'action réciproque des autres substances doit diminuer les effets de la cohésion. »

Citons quelques exemples à l'appui de la théorie de Berthollet :

Quand on mélange un sel soluble de chaux avec un sulfate soluble, l'acide sulfurique, ayant la propriété de former avec la chaux un sel peu soluble, se combine avec elle en donnant un précipité. L'addition d'une solution de sulfate de chaux à un sel de baryte produit un précipité de sulfate de baryte, ce dernier étant moins soluble que le sulfate de chaux.

Dans ces divers cas, la force de cohésion n'est équilibrée que par la solubilité, et ses effets sont beaucoup plus marqués qu'en présence d'un acide antagoniste. C'est ainsi que le précipité d'oxalate de chaux augmente sensiblement quand on remplace l'acide oxalique par un oxalate neutre, l'acidité n'intervenant plus pour contrarier le jeu de la cohésion. On peut encore citer comme exemple la précipitation des sels de chaux par les phosphates alcalins, opposée à l'absence d'action de l'acide phosphorique libre.

Ces phénomènes peuvent être modifiés par l'action réciproque des sels, action qui augmente leur solubilité dans des proportions d'autant plus considérables que les deux sels du couple sont eux-mêmes plus solubles. Ces actions réciproques peuvent donner lieu à des phénomènes très complexes. Quand le sel le plus soluble se forme en quantité prépondérante, il s'en sépare tout d'abord une partie, puis les autres composés se déposent successivement dans l'ordre inverse de leur solubilité. Le sel le moins soluble qui est resté dissous, éprouve un accroissement de solubilité en présence de l'autre; il peut donc s'accumuler dans les eaux mères pendant que le sel plus soluble cristallise. Ce dernier cesse cependant de se déposer quand l'action réciproque de l'autre sel augmente sa solubilité; à ce moment le sel le moins soluble cristallise de nouveau.

Ainsi une dissolution contenant un mélange de sulfate de potasse et de nitrate de soude donne d'abord, par l'évaporation, une cristallisation de sulfate de soude; puis, quand la proportion de ce dernier est suffisamment amoindrie par des dépôts successifs, c'est le nitrate de potasse qui cristallise. Un mélange de nitrate de potasse et de chlorure de calcium donne à volonté des cristallisations de nitrate de potasse et de chlorure de potassium; la solubilité de ces deux sels étant à peu près la même, leur dépôt dépend des proportions du mélange.

Quelquefois il se forme des sels doubles. Lorsqu'on évapore un mélange à poids égaux de sulfate de potasse et de chlorure de magnésium, il se dépose successivement du sulfate de potasse et un sulfate double de potasse et de magnésie. Une dissolution à poids égaux de chlorure de sodium et de sulfate

d'ammoniaque donne, par refroidissement, une cristallisation d'un sulfate double de soude et d'ammoniaque.

La solubilité des sels s'accroissant avec la température suivant des progressions inégales, on peut tirer parti de cette différence de propriétés pour séparer, à l'ébullition, deux sels qui, à la température ordinaire, ont des solubilités voisines. C'est ainsi que le chlorure de sodium, dont la solubilité varie peu avec la température, peut être séparé d'autres sels beaucoup plus solubles à chaud qu'à froid.

D'après Berthollet, les sels n'existent pas tout formés dans la dissolution tels qu'on les obtient par la cristallisation. « L'action réciproque s'exerce au moment de la cristallisation, comme si les sels préexistaient ou comme si après avoir formé ceux qui doivent cristalliser, on les eût mis directement en dissolution. »

Néanmoins, il cite quelques exemples qui tendent à prouver que l'action réciproque des sels, bien que négligeable la plupart du temps, existe réellement. Ainsi, le précipité de sulfate de chaux obtenu en mêlant des solutions de sulfate de potasse et de chlorure de calcium, est moins considérable que ne l'indique la théorie. Le louche produit par l'action de l'acide carbonique sur l'eau de chaux disparaît quand on verse dans la liqueur opalescente une solution de sulfate de potasse ou de chlorure de potassium. Cet effet est insensible pour les sels qui ont une grande tendance à cristalliser, mais il peut devenir considérable avec des sels qui sont tous deux très solubles. Dans ce cas, l'action mutuelle des deux sels l'emporte sur la force de cristallisation. Pour l'auteur de la *Statique chimique*, les phénomènes observés dans le mélange de deux sels neutres ne dépendent pas d'un échange préliminaire entre les bases et les acides. C'est à tort, selon lui, qu'on a confondu ces effets avec ceux de la saturation qui n'a pas d'influence sur l'état solide ou liquide des composés. « Les séparations et les précipitations qui se font avec échange de bases, ne sont qu'un effet de la force de cohésion qui est propre aux combinaisons et qui n'est modifiée que par leur action réciproque : l'acidité et l'alcalinité devenues latentes n'y contribuent qu'indirectement. »

En résumé, Berthollet repoussant toute idée d'affinité élective, considéra la *capacité de saturation* comme la mesure des énergies chimiques, et il admit que dans les dissolutions les acides se partagent les bases proportionnellement à leur quantité et à leur capacité de saturation. C'est à ce produit que l'auteur de la *Statique chimique* donna le nom de *masse chimique* (1).

L'affinité ainsi définie est une grandeur *constante*. Ses effets peuvent être balancés par la cohésion ou l'expansibilité dont la grandeur est variable et dont l'influence est généralement prépondérante. Cette nouvelle conception de l'affinité entraîna Berthollet à soutenir cette doctrine erronée que la combinaison peut s'accomplir en proportions indéfinies ; il l'envisagea comme un phénomène

(1) La masse chimique n'est donc autre chose que le produit du nombre des équivalents du composé par l'inverse de l'équivalent.

analogue à la dissolution; elle ne suit la loi des proportions définies que quand la cohésion intervient pour limiter l'affinité.

« L'action chimique s'exerce en raison de l'affinité réciproque des substances et des quantités qui se trouvent dans la sphère d'activité; elle diminue en raison de la saturation, et il n'y a point de terme où elle détermine des proportions; c'est dans les forces qui lui sont opposées qu'il faudra chercher les limites des proportions qu'elle forme, et celles de sa puissance. »

Objections aux doctrines de Berthollet sur l'affinité et la cohésion. Équipollence de Gay-Lussac. — Les principes posés par Berthollet rencontrèrent de nombreux contradicteurs. Thénard objecta tout d'abord :

« 1° Que rien ne prouve que, l'affinité d'un acide pour un oxyde soit proportionnelle à sa capacité de saturation; 2° qu'il paraît même que cela n'est pas; 3° qu'on suppose que la cohésion peut s'exercer entre les particules d'un corps qui n'est pas formé et qu'il est difficile d'admettre cette supposition. » (1).

Il montra que dans l'action d'un acide sur un sel dissous, les acides antagonistes ne se partagent pas toujours la base proportionnellement à leur masse chimique; l'acide le plus fort tendant à s'emparer de la base. Si l'on verse de l'acide sulfurique dans une solution chaude de borax, à laquelle on a ajouté de la teinture de tournesol, celle-ci se colore en rouge vineux. Il n'y a donc pas partage proportionnel aux masses chimiques en présence, mais déplacement total de l'acide faible.

Un peu plus tard, Gay-Lussac publia un important mémoire sur cette question. Il s'attacha d'abord à définir la cohésion et à montrer qu'elle n'exerce pas d'influence sensible sur les phénomènes physiques de la volatilisation et de la dissolution. La progression de la force élastique de la vapeur d'eau, depuis — 20 degrés jusqu'aux températures supérieures à zéro, n'est nullement affectée par le passage de l'état solide à l'état liquide; en d'autres termes, « la force élastique de la glace à zéro est rigoureusement égale à celle de l'eau à la même température, » bien que la cohésion de la glace soit incomparablement supérieure à celle de l'eau liquide. Il semble donc que la force élastique de la vapeur ne dépende que de la quantité de molécules gazeuses pouvant occuper un espace limité à une température donnée. D'autre part, la solubilité de la paraffine et des acides gras solides présente une continuité parfaite à mesure que la température s'élève, et on n'observe aucune anomalie au moment où elle atteint le point de fusion de ces substances. Le passage de l'état solide à l'état liquide est donc sans influence sur le phénomène de la dissolution, que l'on peut, par suite, assimiler à la vaporisation et considérer comme limité par le nombre de molécules qui peuvent exister, à une température déterminée, dans un volume donné du dissolvant. Inversement, la précipitation d'une partie de la substance dissoute, quand on abaisse la température de la dissolution concentrée, est comparable à la condensation d'une vapeur saturée; ce phénomène est comme ceux de la vaporisation, intimement lié à la température, il doit de même être indépendant de l'attraction mutuelle des molécules homogènes, invoquée par Berthollet.

(1) *Traité de chimie* (5e édit.), t. III, p. 66.

Gay-Lussac, après avoir ainsi nié l'influence préexistante de la cohésion, ajoute : « La cohésion ne joue qu'un rôle secondaire dans la précipitation, de même que dans la dissolution : la précipitation est constamment la preuve d'une plus grande affinité; la cohésion ne fait que l'accuser, en rendant sensibles ses effets. »

D'après Berthollet, le précipité de sulfate de chaux qui se forme quand on mêle les dissolutions de sulfate de soude et de nitrate de chaux, a pour cause la cohésion qu'il doit prendre au moment de sa formation. C'est là évidemment une idée contradictoire; la cohésion d'un corps qui n'existe pas ne peut être invoquée pour expliquer sa formation ; elle n'intervient que pour manifester le double échange qui s'est produit.

Cet échange ne peut être non plus attribué, d'après Gay-Lussac, à l'action réciproque des acides et des bases. Les précipités ne sont pas toujours, en effet, formés par l'union des acides forts avec les bases fortes. Ainsi, l'acétate de chaux et le sulfate de potasse dissous donnent un précipité de sulfate de chaux, bien que la chaux soit une base moins puissante que la potasse ; une solution de gypse est précipitée par le carbonate d'ammoniaque bien que le carbonate de chaux soit moins stable que le sulfate, etc.

La cohésion et l'affinité élective se trouvant ainsi écartées en tant que causes efficientes des échanges, on ne peut expliquer le mécanisme de ces réactions qu'à la condition d'admettre un partage préliminaire, indépendant des affinités. Gay-Lussac fut ainsi conduit à supposer que, « au moment du mélange, avant toute séparation, il y a un véritable pêle-mêle entre les acides et les bases, c'est-à-dire que les acides se combinent indifféremment avec les bases et réciproquement; peu importe l'ordre de combinaison, pourvu que l'acidité et l'alcalinité soient satisfaites, et évidemment elles le sont, quelque permutation qui s'établisse entre les acides et les bases. »

« Ce principe d'indifférence de permutation (d'*équipollence*) établi, les décompositions produites par double affinité s'expliquent avec une très heureuse simplicité. Au moment du mélange des deux sels neutres, il s'en forme deux nouveaux dans des rapports quelconques avec les deux premiers; et maintenant, suivant que l'une de ces propriétés l'insolubilité, la densité, la fusibilité, la volatilité, etc., sera plus prononcée pour les nouveaux sels que pour les sels donnés, il y aura trouble d'équilibre et séparation d'un sel et quelquefois même de plusieurs. »

Il peut d'ailleurs se produire un retard dans l'établissement de ce pêle-mêle, par suite de l'inertie des molécules. Mais cet état d'équilibre est instable, et l'intervention d'une force étrangère, si légère qu'elle soit, suffit à déterminer la double décomposition.

Le fait même de l'échange, en dehors de toute précipitation, peut être démontré par des expériences concluantes. Gay-Lussac rappelle à ce sujet, qu'un mélange d'une dissolution d'acétate de soude et d'une dissolution de sulfate de protoxyde de fer précipite par l'hydrogène sulfuré, ce qui indique la formation d'acétate de fer. On peut objecter que les affinités prépondérantes de l'acide sulfurique et de la soude déterminent ce partage; mais la précipitation du sulfure de fer s'effectue tout aussi facilement quand on remplace l'acétate de

soude par l'acétate d'alumine, sel dont la base est si peu énergique qu'on l'a classée au rang des oxydes indifférents.

On verra plus loin que l'hypothèse du célèbre chimiste est contredite par les mesures thermiques. Elle porta néanmoins un coup décisif aux doctrines erronées de Berthollet. L'idée du partage des acides et des bases dans les dissolutions s'imposa dès lors à l'attention des chimistes. De nouvelles expériences achevèrent d'en démontrer l'existence. L'une d'elles, due à Malaguti, mérite d'être rapportée, parce qu'elle prouve qu'un composé réputé insoluble peut acquérir une solubilité apparente, due à l'échange de ses éléments avec ceux d'un second sel dissous dans l'eau mère :

Une dissolution très étendue de chlorure de baryum donne un précipité sensible quand on y verse du sulfate de soude. La liqueur reste au contraire limpide, après l'addition du sulfate alcalin, quand on l'a mêlée au préalable avec une solution de sel ammoniac. Ce phénomène s'explique par une double décomposition entre le sulfate de baryte et le chlorure ammoniacal ; cet échange s'oppose à la formation du sulfate de baryte ou, du moins, n'en laisse subsister qu'une dose inférieure à la quantité que l'eau peut en dissoudre.

Nouvel énoncé des lois de Berthollet. — A la suite de ces travaux, les lois de Berthollet furent modifiées dans leur énoncé. On rejeta définitivement les théories de leur auteur, relatives à la nature de l'affinité. Le problème de la distribution réelle des acides et des bases dans les dissolutions ne pouvant être résolu par les méthodes dont on disposait alors, cette question fondamentale fut laissée dans l'ombre. L'existence d'un partage implicitement reconnue, on continua d'admettre l'intervention de la solubilité et de la volatilité, pour expliquer l'élimination de l'un des nouveaux composés. Ainsi débarrassées d'hypothèses vieillies, les idées de Berthollet rallièrent l'unanimité des chimistes. Elles semblaient en effet rendre compte des phénomènes observés, et on put croire un instant que leurs prévisions se vérifiaient dans toutes les circonstances.

C'est à ce titre que nous croyons utile de reproduire ici la forme définitive donnée par M. Dumas aux lois de Berthollet, forme sous laquelle elles ont régné dans la science jusqu'à ces derniers temps.

Si l'on vient à mélanger les dissolutions de deux sels solubles, il y aura partage de chaque acide entre les bases et de chaque base entre les acides; d'où résulteront quatre sels différents. Tant que rien ne viendra troubler l'équilibre des acides et des bases ainsi groupés, les quatre sels subsisteront indéfiniment. Il n'en sera plus de même si l'un d'eux, par une cause quelconque, est écarté de la sphère d'activité des autres, par suite de son insolubilité ou de sa volatilité. Il se forme tout d'abord un partage entre les acides et les bases, et la liqueur contient à la fois quatre sels, comme dans le cas précédent. Mais cet état d'équilibre se détruit aussitôt, par l'élimination du sel insoluble ou volatil. Un nouveau partage s'effectue; mais comme l'un des quatre composants sort du champ de l'action chimique à mesure qu'il se forme, la réaction se poursuit sans interruption jusqu'à son accomplissement total.

§ 3. — LES COEFFICIENTS DE PARTAGE.

Expériences de Dulong. — Dulong a découvert que les sels insolubles peuvent donner lieu à des phénomènes de double décomposition, au contact des sels solubles, toutes les fois que l'un des sels formés dans la réaction est lui-même insoluble. Il a soumis à une étude approfondie la décomposition des sels insolubles par les carbonates alcalins : dans tous les cas examinés par lui, il a constaté la formation d'un carbonate précipité, renfermant la base du sel primitivement insoluble, et la présence dans la liqueur surnageante d'un sel alcalin résultant de l'échange des acides.

Un trait caractéristique des réactions de cet ordre, c'est qu'elles demeurent incomplètes, tant que les sels en présence sont employés en proportions équivalentes. La décomposition intégrale du sel insoluble exige l'emploi d'un grand excès de carbonate alcalin.

Si l'on fait bouillir, par exemple, du sulfate de baryte avec un poids équivalent de carbonate de potasse, une partie du sulfate insoluble se transformera en carbonate alcalino-terreux, et il entrera en dissolution une quantité correspondante de sulfate de potasse. L'addition de petites quantités de potasse caustique à la liqueur permettra de pousser plus loin cette décomposition.

Comme il arrive pour toutes les décompositions incomplètes, cette réaction est limitée par son inverse. Le carbonate de baryte, en présence d'une solution bouillante de sulfate de potasse, se transforme partiellement en sulfate de la même base, tandis que la potasse séparée de l'acide sulfurique s'unit à l'acide carbonique devenu libre. La réaction s'arrête avant la décomposition complète du sulfate; elle ne continue que par l'addition de nouvelles quantités de ce sel.

Dulong a reconnu que la limite du phénomène varie avec la nature des carbonates insolubles soumis à l'expérience ; en d'autres termes, il semble que le coefficient de décomposition des divers couples salins diffère.

Ces phénomènes ne sont pas en contradiction avec les lois de Berthollet. On a vu, en effet, que, d'après le célèbre auteur de la *Statique chimique*, les alcalis sont capables d'enlever aux sels insolubles une partie de leur acide. Les carbonates alcalins se comportent en réalité comme des alcalis faibles; ils décomposent donc quelque dose du sel insoluble en s'unissant à son acide, et l'acide carbonique devenu libre se combine à la base du sel insoluble. A mesure que la réaction se poursuit, l'acide carbonique qui saturait l'alcali est remplacé par un autre acide. Ce nouveau sel est neutre, tandis que dans le carbonate soluble l'alcali n'était pas complètement saturé par l'acide carbonique. La grandeur absolue de cet excédent d'alcali tend à décroître par la formation progressive de nouvelles quantités de sel neutre ; il arrive ainsi un moment où la puissance de cohésion du sel insoluble peut faire équilibre à l'action antagoniste de la masse chimique progressivement décroissante du carbonate alcalin ; l'action s'arrête alors.

La décomposition inverse des carbonates insolubles s'explique de même. La base du carbonate tend à s'unir à l'acide du sel soluble, et ce partage est favorisé par la force de cohésion du nouveau composé insoluble qui tend à se former. Les premières portions d'acide carbonique déplacé se dégagent; mais bientôt ce gaz est retenu par l'alcalinité croissante de la liqueur. La proportion du carbonate alcalin augmente ainsi d'une façon continue, aux dépens du sel neutre primitivement dissous. Bientôt la quantité d'alcali qui excède la neutralisation de l'acide carbonique, exerce une action prépondérante; les phénomènes de décomposition cessent, parce qu'il s'établit un état d'équilibre entre l'action décomposante de l'alcali sur le nouveau sel insoluble et la force de cohésion qui tend à en précipiter de nouvelles doses.

Expériences de Malaguti. — L'idée de coefficient de partage qui se dégage des expériences de Dulong a été reprise par Malaguti.

Berthollet admettait dit que lorsqu'on ajoute un acide à la solution d'un sel neutre, celui-ci tend à se partager la base avec l'acide primitivement combiné, chacun des deux acides agissant en raison de sa *masse*. Ceci revient à dire qu'à affinités égales, ils se partagent la base proportionnellement au nombre de leurs équivalents. Quand on mêle deux sels dissous, à équivalents égaux, les acides les plus forts tendront à se combiner aux bases les plus énergiques, et la décomposition atteindra un maximum quand, dans le couple initial, l'acide le plus énergique se trouvera combiné à la base la plus faible. L'état d'équilibre final sera évidemment le même, si, au couple étudié, on en substitue un second contenant les mêmes éléments inversement distribués. Les coefficients de décomposition de ces deux systèmes doivent donc être *complémentaires*.

Pour vérifier ces conclusions, Malaguti a choisi des couples tels, que l'un des deux sels étant insoluble dans l'alcool, il en fût de même de l'un des deux autres qui se forment dans le partage. La solution aqueuse du couple initial donne, par suite, quand on la verse dans un grand excès d'alcool, un précipité formé par le mélange de deux sels. L'analyse de ce dépôt fait connaître la grandeur du partage primitif. Malaguti a déterminé par cette méthode le *coefficient de décomposition* d'un certain nombre de couples salins. Ce coefficient exprime, en centièmes, la fraction d'équivalent des deux sels qui se décompose.

Le tableau suivant contient le résultat de ces expérieuces. Il est divisé en deux colonnes ; la première comprend les coefficients supérieurs à 50 degrés, la seconde les coefficients inférieurs à ce nombre :

COUPLES SALINS DONT LE COEFFICIENT EST SUPÉRIEUR A 50.

Noms des sels.	Coefficients.
Acétate de potasse...... Azotate de plomb.......	= 92,00
Chlorure de potassium... Sulfate de zinc..........	= 84,00
Acétate de baryte....... Azotate de plomb.......	= 77,00
Chlorure de sodium..... Sulfate de zinc..........	= 72,00
Acétate de baryte....... Azotate de potasse......	= 72,00
Acétate de potasse...... Azotate de strontiane ...	= 67,00
Acétate de strontiane.... Azotate de plomb.......	= 65,5
Acétate de potasse...... Sulfate de soude........	= 62,00
Chlorure de potassium... Sulfate de manganèse....	= 58,00
Chlorure de potassium... Sulfate de magnésie.....	= 56,80
Chlorure de sodium..... Sulfate de magnésie.....	= 54,50

COUPLES SALINS DONT LE COEFFICIENT EST INFÉRIEUR A 50.

Noms des sels.	Coefficients.
Acétate de plomb....... Azotate de potasse......	= 9,0
Chlorure de zinc......... Sulfate de potasse.......	= 17,6
Acétate de plomb....... Azotate de baryte.......	= 22,0
Chlorure de zinc......... Sulfate de soude........	= 29,0
Acétate de potasse...... Azotate de baryte.......	= 27,0
Acétate de strontiane.... Azotate de potasse......	= 26,0
Acétate de plomb....... Azotate de strontiane....	= 33,0
Acétate de soude........ Sulfate de potasse.......	= 36,5
Chlorure de manganèse.. Sulfate de potasse......	= 42,5
Chlorure de magnésium. Sulfate de potasse.......	= 43,0
Chlorure de magnésium.. Sulfate de soude........	= 45,8

Les coefficients les plus élevés appartiennent aux couples salins dans lesquels la base et l'acide les plus énergiques se trouvent séparés avant le mélange. Il n'y a d'exception que pour les deux systèmes où l'acide azotique et l'acide acétique sont opposés à la baryte et à la potasse; les coefficients adoptés semblent indiquer un renversement des affinités de ces deux bases.

Expériences de Gladstone. — M. Gladstone s'est attaché à mesurer les coefficients de partage dans les couples salins par une méthode différente, basée sur la coloration intense de certains sels de sesquioxyde de fer opposée à l'absence de couleur de la plupart d'entre eux. C'est ainsi que l'action du sulfocyanate de potasse sur les sels ferriques presque incolores, tels que le sulfate, le nitrate, le chlorure, produit aussitôt dans la solution une coloration rouge-sang, par suite de la formation de sulfocyanate ferrique. Cette transformation est-elle intégrale quand on ajoute le sulfocyanate alcalin au sel ferrique dans des proportions correspondant à l'équation :

$$Fe^2R^3 + 3KS^2Cy = Fe^2S^6Cy^3 + 3KR\ ?$$

Telle est la question que M. Gladstone s'est attaché à résoudre; la quantité de sulfocyanate formé, dans les diverses circonstances examinées, pouvant d'ailleurs être facilement évaluée d'après l'intensité de la coloration.

Le savant anglais a reconnu que le coefficient de décomposition varie, suivant la nature du sel ferrique employé. Si l'on représente par 100 la quantité de sul-

focyanate ferrique formé, quand on mêle 3 équivalents de sulfocyanate de potasse à 1 équivalent de nitrate ferrique, les quantités de sel coloré qui prennent naissance quand on remplace le nitrate par le chlorure, le sulfate, et l'acétate, se réduisent à 89,4; 65,2 et 20.

L'influence de la masse sur la coloration n'est pas moins manifeste. Quand on ajoute progressivement des quantités croissantes de sulfocyanate de potasse à une solution de nitrate ferrique, la coloration augmente d'une façon continue, sans que la limite de la décomposition soit encore atteinte après l'addition de 375 équivalents de sulfocyanate à 1 équivalent du sel ferrique. L'addition de quantités successives de nitrate de fer au mélange primitif de $(Fe^2O^3, 3\,AzO^3 + 3\,KS^2Cy)$ accroît de même la coloration. On peut rapporter les résultats de ces deux séries d'expériences à une série unique, dans laquelle la quantité de nitrate ferrique restant constante et égale à un équivalent, la quantité de sulfocyanate alcalin varie d'une façon continue, et prend successivement toutes les valeurs supérieures et inférieures à 3 équivalents.

Quand cette grandeur n'est plus que d'une fraction d'équivalent, la quantité de sulfocyanate ferrique formé tend à devenir proportionnelle au poids du sulfocyanate de potasse et, par suite, à la plus petite des masses chimiques du couple salin, conformément à une relation générale découverte par M. Berthelot dans ses études sur l'éthérification.

Application de la méthode de congélation au partage des acides et des bases en dissolution. — Nous croyons utile d'indiquer ici une remarquable application de la méthode de M. Raoult à la solution des problème de statique chimique.

Supposons qu'on veuille déterminer la proportion d'acétate de soude décomposée par l'acide chlorhydrique, quand on met en présence ces deux subtances dissoutes, en quantités équivatentes, dans une grande quantité d'eau.

Soit x, la fraction d'équivalent d'acide acétique mise en liberté. On aura :

$$NaO,C^4H^3O^3 + HCl = x(NaCl + HO,C^4H^3O^3) + (1 - x)(NaO,C^4H^3O^3 + HCl).$$

D'autre part, les dissolutions de ces divers corps présentent les abaissements suivants :

		degrés.
2 lit. d'eau	+ 1 éq. ou 58,5 gr. de NaCl	1,748
2 —	+ 1 éq. ou 60 de $HO,C^4H^3O^3$	0,952
2 —	+ 1 éq. ou 82 de $NaO,C^4H^3O^3$	1,580
2 —	+ 1 éq. ou 36,5 de HCl	1,956
2 —	+ 1 d'acétate de soude et 1 d'acide chlorhydrique	2,742

Ce dernier abaissement étant la somme des abaissements séparés de l'acide chlorhydrique et de l'acédate de soude, on peut écrire :

$$x(1,748 + 0,952) + (1 - x)(1,580 + 1,956) = 2,472,$$

d'où

$$x = 0,95.$$

Ainsi donc les $\frac{95}{100}$ de l'acide acétique sont déplacés par l'acide chlorhydrique.

M. Raoult a étendu cette méthode à divers couples. Il a opposé l'acide chlorhydrique au cyanure de potassium, l'acide azotique et l'acide sulfurique au tartrate neutre de soude, la soude au chlorhydrate d'ammoniaque, etc. Les résultats concordent avec ceux que M. Berthelot a obtenus par l'emploi des méthodes calorimétriques.

On peut, d'après M. Raoult, diviser les acides en deux groupes : le premier qui présente l'abaissement moléculaire normal voisin de 40, le second qui présente un abaissement moindre de moitié. Le premier groupe comprend les acides forts, le second les acides faibles. « Tous les acides qui présentent l'abaissement moléculaire normal de congélation, employés en quantité suffisante pour saturer la base, chassent à peu près complètement, de leurs sels alcalins, les acides qui présentent l'abaissement normal. »

Les bases solubles se partagent de même en deux groupes. Le premier, qui comprend les hydrates alcalino-terreux, présente un abaissement moléculaire compris entre 33 et 48 (moyenne 39); pour le second groupe, dans lequel se trouvent réunies l'ammoniaque et les amines, l'abaissement moléculaire est moitié du précédent; il est compris entre 16 et 20 (moyenne 19). Les bases du premier groupe correspondent aux *bases fortes*. M. Raoult a constaté, en effet, par de nombreuses expériences fondées sur la congélation, qu'elles chassent, à peu près complètement, toutes les bases du deuxième groupe de leurs sels en dissolution étendue.

Méthode des deux dissolvants. — Le coefficient de partage d'un corps entre deux liquides, une fois déterminé expérimentalement, peut servir à reconnaître l'existence et les proportions de ce corps dans l'un de ces liquides.

MM. Berthelot et de Saint-Martin ont appliqué cette méthode à l'étude de la constitution des sels dissous et du partage des acides entre une même base. Ils sont ainsi arrivés aux conclusions suivantes : « 1° Les sels acides formés par un acide monobasique n'existent pas en dissolution. 2° Les sels acides formés par un acide bibasique subsistent en partie en dissolution et sont en partie décomposés; la quantité décomposée s'accroît lentement et d'une manière continue avec la dilution, et la stabilité du sel acide est accrue, soit par la présence d'un excès du sel neutre, soit par la présence d'un excès d'acide libre. »

Relativement au partage des acides, ils ont constaté que les acétates alcalins dissous sont à peu près entièrement décomposés par les acides forts et même par l'acide tartrique; que l'ammoniaque ne déplace pas les alcalis de leurs combinaisons avec les acides acétique et oxalique, tandis que l'acide oxalique décompose partiellement les dissolutions de chlorure de sodium.

Méthodes calorimétriques. — Mais, de toutes les méthodes, la plus générale et la plus féconde est, sans contredit, celle qui repose sur la mesure des chaleurs dégagées dans l'action réciproque des solutions salines. Elle a été inaugurée par M. Berthelot; entre ses mains elle est devenue la base d'une statique chimique nouvelle. Sa description ne peut trouver place ici; on en trouvera l'exposé au troisième chapitre, en même temps que l'énoncé des théorèmes fondament aux qui lui servent de base.

§ 4. — INSUFFISANCE DES LOIS DE BERTHOLLET.

Les progrès de la science ont montré l'insuffisance des lois de Berthollet. On connaît aujourd'hui un grand nombre de réactions, dont le sens est en désaccord avec les déductions tirées de l'insolubilité ou de la volatilité.

Ces nombreuses anomalies ne peuvent être expliquées ni par le changement du dissolvant, ni par la formation de sels doubles. Le plus souvent, ces réactions s'accomplissent entre proportions équivalentes des corps mis en présence, ainsi que les mesures thermiques concourent à le démontrer.

Il convient d'insister sur ce point, d'une importance capitale pour l'étude de la statique chimique. Les réactions qui contredisent formellement les lois de Berthollet ont été l'objet de recherches approfondies de la part de M. Berthelot. Ce savant a montré que les chaleurs dégagées correspondent à la substitution des acides et des bases à équivalents égaux. Il en est ainsi dans les cas suivants qui font exception aux principes formulés par l'auteur de la *Statique chimique* : « La transformation des sels insolubles en sels solubles par les acides forts (dissolution des carbonates et phosphates terreux par l'acide chlorhydrique ou par l'acide azotique), employés en proportions équivalentes;

» Le déplacement des bases solubles par certaines bases insolubles, avec formation de sels solubles (décomposition par la chaux des sels d'ammoniaque dissous, décomposition des cyanures alcalins par l'oxyde de mercure), toujours en proportions équivalentes ;

» Le déplacement de certains acides ou bases fixes par des acides ou bases volatils (décomposition des sulfates par l'acide chlorhydrique ou par l'acide azotique ; décomposition de divers sels de peroxydes métalliques par l'ammoniaque). »

Citons, à l'appui de ces propositions, quelques-uns des résultats numériques des mesures effectuées par M. Berthelot.

Le déplacement total de l'acide carbonique, dans les carbonates alcalins dissous, est démontré par l'accord remarquable des nombres fournis par l'expérience et le calcul. On a, en effet :

		Expérience.	Théorie.
CO^3Na (1 éq. = 13 lit.)	+ AzO^6H (1 éq. = 2 lit.) dégage...	+ 3,41	+ 3,47
—	+ $C^4H^4O^4$ —	+ 3,14	+ 3,1
—	+ SO^4H —	+ 5,52	+ 5,62
—	+ $^1/_2\, C^8H^6O^{12}$ —	+ 1,61	+ 1,7
C^2O^3Na,HO (1 éq. = 20 lit.)	+ HCl (1 éq. + 2 lit.)........	+ 2,7	+ 2,7

La quantité d'eau employée était suffisante pour dissoudre la totalité de l'acide carbonique mis en liberté. On ne peut donc invoquer ici la volatilité de ce gaz, comme cause déterminante du déplacement. Le dégagement de l'acide carbonique n'est, par suite, « qu'un phénomène physique, accessoire et consécutif à la réaction chimique véritable ».

L'hydrate de chaux, malgré son insolubilité, déplace l'ammoniaque unie à un

acide. Cette substitution s'opère à équivalents égaux, un équivalent de chlorhydrate d'ammoniaque suffisant à dissoudre un équivalent d'hydrate de chaux. Cette réaction, effectuée dans le calorimètre, dégage +2,24 calories. Le nombre théorique, obtenu en faisant la somme de la chaleur de dissolution de la chaux (+1,1) et de l'excès de la chaleur de formation du sel de chaux sur le sel ammoniacal (+1,1), est 2,2 : il concorde avec le précédent.

Le déplacement de la potasse du cyanure de potassium dissous par l'oxyde mercurique, s'accomplit de même avec un dégagement de chaleur égal à la différence des chaleurs de formation des deux cyanures.

Enfin les réactions de l'acide azotique et de l'acide chlorhydrique donnent lieu à des phénomènes de partage, ainsi que l'indiquent les mesures thermiques. Mais la discussion des expériences et leur interprétation ne peuvent trouver place ici ; nous y reviendrons dans le troisième chapitre, en faisant l'exposé du principe du travail maximum (p. 348).

CHAPITRE II

PRINCIPE DU TRAVAIL MAXIMUM.

§ 1er. — ÉNONCÉ DU NOUVEAU PRINCIPE.

On vient de montrer comment Berthollet, abandonnant les idées confuses de ses prédécesseurs, a cherché à expliquer l'action réciproque de tous les composés en ne considérant que la *masse chimique* des corps en présence, et l'insolubilité ou la volatilité des produits.

Mais cette hypothèse est en désaccord avec un grand nombre de réactions dans lesquelles, contrairement aux assertions de Berthollet, les acides et les bases antagonistes ne se partagent pas le corps qui leur est opposé proportionnellement à « leur capacité de saturation et à leur quantité » ; le déplacement est total suivant le rapport exact des équivalents. Chacun de ces composés doit donc être envisagé comme doué d'une affinité spéciale, d'une grandeur déterminée, et variable de l'un à l'autre. Ce nouveau point de vue n'est pas sans analogie avec les doctrines des prédécesseurs de Berthollet ; il faudrait bien se garder, toutefois, de considérer ce fait d'expérience comme un retour en arrière aux notions surannées des chimistes du dix-huitième siècle.

La mesure des affinités repose désormais sur une base solide ; leur grandeur est évaluée d'après les chaleurs dégagées dans la combinaison des éléments.

Le terme d'affinité, défini à nouveau par M. Berthelot, perd ainsi le caractère métaphysique qui en avait fait proscrire l'emploi par les esprits les plus judicieux, redoutant avec raison de laisser une porte ouverte au mysticisme scientifique.

Rappelons en quelques mots les principes formulés par l'auteur de l'*Essai de Mécanique chimique :*

« L'*affinité chimique* est la résultante des actions qui tiennent unies deux substances différentes dans une combinaison homogène. » Au moment de la combinaison, les molécules se précipitent les unes sur les autres, leurs mouvements de translation, de rotation, de vibration subissent ainsi des transformations profondes, accusées par les dégagements de chaleur correspondant aux travaux effectués pendant la réaction. Il en résulte que « *le travail de l'affinité a pour mesure la quantité de chaleur dégagée par les transformations chimiques accomplies dans l'acte de la combinaison* ».

Sans nous arrêter au second principe de la thermochimie, relatif à l'équivalence calorifique des transformations chimiques, donnons de suite l'énoncé du *Principe de travail maximum* qui domine tous les phénomènes de la chimie

et permet de prévoir la formation des composés dans des conditions déterminées :

« *Tout changement chimique accompli sans l'intervention d'une énergie étrangère, tend vers la production du corps ou du système de corps qui dégage le plus de chaleur.* »

Il est évident, en effet, que le système qui a dégagé le plus de chaleur est celui pour lequel la perte d'énergie est la plus considérable. Il ne pourra subir une transformation nouvelle sans le concours d'une énergie étrangère : chaleur, lumière, électricité. Ces forces n'interviennent pas d'ailleurs dans les réactions chimiques ; elles n'agissent que sur chacun des composés, *envisagés isolément*, en changeant leur état physique, en les décomposant ou en les transformant en isomères. Les énergies étrangères jouent un rôle important dans les *systèmes réversibles*, où elles sont à l'œuvre pour défaire les combinaisons résultant de l'action des énergies chimiques.

Toutes les fois qu'on cherche à prévoir le sens d'une réaction d'après le principe du travail maximum, on doit rapporter les chaleurs des composés correspondants, dans le système initial et dans le système final, au même état physique. On élimine ainsi les énergies étrangères auxquelles sont dus ces changements d'état.

Il nous reste à montrer dans quelles conditions les réactions, dont le principe général du travail maximum fait prévoir la possibilité, s'accomplissent nécessairement. Cette étude fera l'objet de la section suivante.

§ 2. — DÉMONSTRATION EXPÉRIMENTALE DU PRINCIPE DU TRAVAIL MAXIMUM.

Obligé de faire un choix parmi tous les faits énumérés par M. Berthelot à l'appui de la nouvelle loi, nous insisterons particulièrement sur les exemples propres à mettre en évidence les actions mutuelles des couples salins et la décomposition des sels par les bases et les acides. Nous examinerons successivement les phénomènes de la combinaison, de la décomposition, de la substitution, de la double décomposition ; puis nous dirons quelques mots des équilibres, des actions préliminaires ou consécutives, et des phénomènes auxiliaires qui provoquent les réactions. Après avoir ainsi montré la généralité du principe maximum, nous consacrerons un chapitre spécial à son application aux problèmes principaux de la statique chimique.

Combinaison chimique. — Quand un corps simple, dans son union avec un autre élément, peut donner naissance à plusieurs composés, c'est celui dont la formation dégage le plus de chaleur qui tend à se produire. Il nous suffira de rappeler à ce propos les combinaisons oxygénées de l'étain et de l'hydrogène.

La formation du protoxyde d'étain dégage $+ 34^{\text{Cal}},3$, tandis que celle du bioxyde dégage $+ 67^{\text{Cal}},9$. Quand on chauffe l'étain dans un excès d'oxygène, le bioxyde d'étain se forme donc de préférence, ce qui est conforme à l'observation.

C'est le contraire qui a lieu pour l'hydrogène. Son protoxyde est formé avec

dégagement de $+ 34^{Cal},5$ et son bioxyde avec dégagement de $+ 23^{Cal},3$. L'union directe des deux éléments donnera donc naissance à du protoxyde, et le bioxyde devra se décomposer en eau et en oxygène avec une grande facilité. Enfin, on ne pourra transformer l'eau en bioxyde que par l'intervention d'une énergie étrangère.

Les composés formés avec absorption de chaleur depuis leurs éléments, ne peuvent se produire de même que par le concours d'énergies étrangères. C'est ainsi que les oxydes endothermiques de l'azote peuvent être dérivés du bioxyde d'azote avec dégagement de chaleur. Mais la synthèse directe de cet élément, qui absorbe $- 43^{Cal},3$, ne se réalise que sous l'influence de l'étincelle électrique.

Décomposition chimique. — La décomposition d'un corps formé avec dégagement de chaleur ne peut s'effectuer que par l'intervention des énergies étrangères. Cette règle ne souffre d'exception que dans le cas où la transformation de ce produit dans un nouveau système dégage de la chaleur. On peut citer comme exemple de ce second cas la décomposition de l'hydrate de bioxyde de baryum en bioxyde de baryum et oxygène, à la température ordinaire. Ce composé est formé avec un dégagement de $+ 15^{Cal},28$; mais sa décomposition est exothermique, soit en présence de l'eau, soit en son absence. On a, en effet :

$$BaO^2,7HO + 3HO = BaO,10HO + O, \text{ dégage} \ldots\ldots\ldots + 5^{Cal},3$$
$$10(BaO^2,7HO) = 7(BaO,10HO) + 7O + 3BaO^2 \ldots\ldots + 9^{Cal},3$$

(Berthelot.)

On a déjà vu que la décomposition de l'azotite d'ammoniaque, avec formation d'eau et d'azote, est en réalité une combustion interne de l'hydrogène de l'ammoniaque par l'oxygène de l'acide azoteux ; elle s'effectue avec un dégagement de $+ 50^{Cal},4$.

Quant aux composés endothermiques, leur destruction est conforme aux théories mécaniques. Plusieurs d'entre eux sont cependant stables à la température ordinaire, et ne se décomposent que sous l'influence du travail préliminaire de l'échauffement.

Substitutions. — On a vu de nombreux exemples de substitutions dans la deuxième partie de cet ouvrage. Le chlore déplace le brome de ses combinaisons avec l'hydrogène et les métaux, et le brome déplace à son tour l'iode des iodures. Tous ces déplacements, ainsi que le renversement des réactions, sont conformes à la théorie thermique. Il en est de même des déplacements réciproques entre les métaux dans les dissolutions salines (p. 222).

Doubles décompositions. — Les déplacements réciproques des bases et des acides dans les sels dissous sont régis par le signe thermique de la réaction, « à la condition d'envisager tous ces corps comme séparés des dissolvants et pris dans un même état physique, l'état solide ». Il suffit de rappeler, à cet égard, les renversements des réactions auxquels donnent lieu l'acide chlorhydrique et l'acide cyanhydrique opposés au mercure, dans l'état gazeux et dans

l'état dissous (p. 189). On a vu comment cette différence d'action s'explique par la perte d'énergie que subit l'acide chlorhydrique en formant un hydrate défini avec l'eau.

La décomposition de l'iodure d'argent par le chlore, et le déplacement inverse du chlore dans le chlorure d'argent par l'acide iodhydrique gazeux ou dissous, correspondent de même au changement du signe thermique des réactions, (p. 163).

On a souvent recours aux doubles décompositions pour réaliser la formation des composés endothermiques. Ce sont ces réactions corrélatives qui fournissent l'énergie complémentaire, nécessaire à la production du nouveau corps. On peut citer comme exemples la formation du chlorure d'azote, du chlorate de potasse, de l'eau oxygénée. Ce dernier composé est formé depuis l'eau et l'oxygène avec absorption de — $10^{Cal},9$; pour l'obtenir, on fait réagir l'acide chlorhydrique sur le bioxyde de baryum. L'union de la baryte et de l'oxygène dégage $+ 5^{Cal},9$ et l'action de l'acide chlorhydrique sur le bioxyde correspond à un dégagement de $+ 11^{Cal},6$. La production du chlorure de baryum dégage, par suite, une quantité de chaleur supérieure à celle qui est absorbée dans la formation de l'eau oxygénée.

Équilibres chimiques. — Nous étudierons d'abord les *systèmes homogènes* en équilibre. Si l'on introduit dans un système de ce genre un corps étranger, capable de former une combinaison nouvelle avec l'un des composants, la réaction deviendra totale si cette combinaison est exothermique.

Mais il peut arriver que la nouvelle combinaison se forme tantôt avec absorption, tantôt avec dégagement de chaleur, selon que la réaction s'accomplit à l'aide de tel ou tel groupe de composants. La production de ce composé peut alors être *totale* ou *limitée*. Examinons successivement ces deux cas :

1° La *transformation totale* s'accomplit toutes les fois que le nouveau composé est stable en présence du dissolvant et qu'il n'éprouve point de dissociation. Soit par exemple la réaction de l'acide chlorhydrique ou azotique étendu sur l'acétate de soude dissous. La chaleur dégagée indique un déplacement total de l'acide acétique. La chaleur de formation des sels anhydres faisait prévoir ce résultat. Mais la formation de l'acétate de soude hydraté correspond au maximum thermique ; le déplacement de l'acide acétique dans le sel dissous absorbe donc de la chaleur, et le phénomène observé semble contredire le principe du travail maximum. Tout s'explique par l'état de dissociation de l'hydrate en eau et sel anhydre. L'acide antagoniste détruit l'acétate anhydre existant dans la liqueur avec dégagement de chaleur ; une nouvelle dose d'acétate anhydre se reproduit aussitôt aux dépens de l'hydrate dissous, qui ne peut exister qu'à l'état dissocié. L'action de l'acide sur l'acétate anhydre incessamment régénéré se poursuit ainsi jusqu'à la décomposition intégrale de l'hydrate.

Les réactions de cet ordre ne sont donc possibles que par la décomposition spontanée de l'un des composants du système, décomposition qui ne peut être accomplie que par des énergies étrangères. Il en résulte une absorption de

chaleur assez considérable pour masquer la chaleur dégagée dans la réaction.

2° La *transformation limitée* dépend du concours de plusieurs circonstances dont on veut signaler les principales.

Il y a limite quand la nouvelle combinaison est elle-même dissociée ou en équilibre avec le dissolvant.

La nouvelle combinaison étant stable et non dissociée, il y aura encore limite « toutes les fois que sa production donne lieu à la régénération d'une certaine dose du corps qui répond au maximum thermique ». Exemple : la réaction de l'acide azotique sur le phosphate de soude bibasique est limitée, malgré la stabilité de l'azotate de soude, parce que le phosphate monobasique régénéré répond au maximum thermique, et que ce phosphate est partiellement dissocié par l'eau en sel basique et acide libre. C'est cet équilibre entre le phosphate acide et l'eau qui limite la réaction.

Enfin, quand la nouvelle combinaison est dissociée et que l'équilibre résultant de sa dissociation est susceptible de régénérer une partie du composé qui répond au maximum thermique, il pourra se produire des états d'équilibre très complexes. Ainsi la réaction de l'acide azotique sur le sulfate de potasse donne naissance à des phénomènes d'équilibre dont on peut prévoir à l'avance la limite, si l'on connaît l'état de dissociation du bisulfate de potasse en présence de l'eau. C'est cette décomposition partielle qui limite la transformation du sulfate neutre par l'acide azotique en bisulfate, azotate de potasse et acide sulfurique libre.

L'action inverse de l'acide sulfurique sur l'azotate de potasse, avec formation de bisulfate de potasse et d'acide azotique libre, est limitée de même par la décomposition partielle du bisulfate. La transformation intégrale du système est donc impossible à réaliser, et il s'établit, entre les deux réactions opposées, un état d'équilibre dépendant de la dissociation du bisulfate par l'eau. Ici encore, il y a lieu de distinguer entre l'action chimique qui dégage de la chaleur et les effets dus aux énergies étrangères qui en absorbent, (voy. p. 356).

Les réactions des systèmes hétérogènes s'expliquent d'après les mêmes principes. Il y a toutefois cette différence que la masse des corps réagissants n'intervient plus dans les phénomènes d'équilibre ; ils obéissent à la loi des surfaces de séparation.

Il est toujours possible de calculer la limite des réactions complexes dans les divers systèmes, quand on connaît l'action décomposante du dissolvant sur le corps primitif qui correspond au maximum thermique et sur le nouveau composé, chacun d'eux étant envisagé séparément.

Actions consécutives ou préalables. — L'étude de ces actions présente une grande importance, par suite de la modification qu'elles apportent dans les effets thermiques des réactions. Elles peuvent être d'ordre *chimique* ou d'ordre *physique.*

Parmi les actions physiques consécutives, on peut citer celles qui intervien-

nent dans la décomposition des carbonates alcalins par les acides forts. La réaction proprement dite dégage de la chaleur, mais le changement d'état de l'acide carbonique en absorbe une quantité supérieure ; le signe thermique du phénomène devient ainsi négatif.

Il y a souvent lieu de tenir compte des actions physiques préalables, telles que la dissolution d'un gaz ou d'un solide, et la décomposition d'un sel insoluble avec formation d'un sel dissous, ou inversement. « Aussi, pour bien comprendre les réactions entre les corps dissous et leur déplacement réciproque, il convient d'envisager d'abord la réaction entre les corps séparés de l'eau, puis les phénomènes que le dissolvant exerce sur chacun de ces corps pris séparément. »

Dans les réactions qui ne dépendent que du jeu des affinités chimiques, on observe parfois une absorption de chaleur provenant de la décomposition des produits d'abord formés, soit spontanément, soit sous l'influence du dissolvant.

Citons quelques exemples :

Les corps d'abord formés, tendent quelquefois, faute de stabilité, à se décomposer avec absorption de chaleur. C'est ce qui se produit dans la précipitation des carbonates de cuivre, zinc, etc. (p. 296). La chaleur nécessaire à cette décomposition est empruntée aux corps environnants. M. Berthelot admet que la décomposition des carbonates par les acides présente un phénomène analogue ; l'acide déplacé tout d'abord serait l'acide carbonique normal C^2O^4,H^2O^2, qui ne tarderait pas à se déshydrater.

La réaction de l'acide azotique sur le sulfate de potasse, avec formation de bisulfate, correspond à un dégagement de $+ 10^{Cal},1$ à l'état solide. Cette réaction effectuée dans un calorimètre, tous les corps dissous, absorbe $- 2^{Cal},8$, par suite de la dissociation partielle du bisulfate en sel neutre et acide libre (p. 309).

Phénomènes auxiliaires. — On les désignait autrefois sous les noms divers d'*état naissant*, de *catalyse*, d'*affinités prédisposantes*. On invoquait ainsi les causes occultes pour expliquer des phénomènes dont on ignorait le déterminisme. Cet état arriéré a cessé grâce aux progrès de la thermochimie. Quelques exemples montreront comment tous ces effets sont régis par le principe du travail maximum.

On a vu plus haut comment la décomposition de l'eau par le nickel, le cobalt, en présence des acides, décomposition attribuée autrefois aux *affinités prédisposantes*, est due en réalité à la chaleur supplémentaire fournie par la combinaison de l'oxyde avec l'acide (p. 81). La synthèse de l'acide formique depuis l'oxyde de carbone et l'eau, qui correspond à une absorption de $- 1^{Cal},4$, s'accomplit en présence de la potasse parce qu'elle dégage alors $+ 12^{Cal},2$.

L'hypothèse de l'*état naissant* est devenue inutile ; tous les effets qu'on rapportait à cette cause mystérieuse découlent des théories de la mécanique moléculaire. L'acide hypochloreux et le chlorate de potasse ne sont pas formés par l'oxygène dans un état particulier ; ils se produisent parce que les réactions corrélatives dégagent plus de chaleur que leur formation n'en absorbe.

L'efficacité des acides très oxygénés (acides permanganique, chromique, etc.),

dans les oxydations, ne tient pas à quelque modification spéciale de l'oxygène combiné, mais bien à la chaleur plus grande qui résulte de la décomposition de ces corps endothermiques.

L'action hydrogénante de l'acide iodhydrique correspond à un phénomène exothermique. Le fer, le zinc, l'amalgame de sodium agissent comme des réducteurs énergiques en présence des corps oxydables, par suite de leur chaleur d'oxydation.

La formation de l'ammoniaque, pendant l'attaque du zinc par l'acide azotique étendu, ne peut plus fournir d'argument sérieux aux partisans de l'hypothèse de l'état naissant, depuis le beau travail de Sainte-Claire Deville (p. 83). Ajoutons que la réaction totale correspond à un dégagement de chaleur (Berthelot).

Les *transformations chimiques corrélatives* s'accomplissent « toutes les fois que la somme thermique des deux réactions, tant primitive que communiquée, correspond à un dégagement de chaleur ». C'est ainsi que les laitons se dissolvent dans l'acide sulfurique étendu, bien que le cuivre y soit insoluble (p. 95). La décomposition corrélative de l'eau oxygénée et du permanganate de potasse ou de l'oxyde d'argent s'accomplit de même parce qu'elle est exothermique.

Dans un certain nombre de cas, les réactions entre deux corps ne peuvent s'accomplir, bien qu'exothermiques, sans la présence d'une petite quantité d'un composé qui sert d'intermédiaire. On sait que, dans la fabrication de l'acide sulfurique, on a recours, pour déterminer l'union de l'acide sulfureux et de l'oxygène, au bioxyde d'azote, qui s'oxyde spontanément en donnant du gaz hypoazotique. Ce nouveau composé réagit aussitôt sur l'acide sulfureux humide en formant de l'acide sulfurique et du bioxyde d'azote régénéré, avec dégagement de $+ 52^{Cal},4$.

Autre exemple : l'acide azotique pur attaque difficilement les métaux; mais, s'il contient une trace d'acide azoteux, l'action devient très vive. Cette énergie plus grande correspond au surcroît de chaleur dégagée par l'action de l'acide azoteux sur l'acide azotique ($+ 39^{Cal}$). L'acide azoteux se régénère sans cesse; son action sur le métal, le ramène, en effet, à l'état de bioxyde d'azote, qui décompose ensuite l'acide azotique en formant une quantité toujours croissante d'acide azoteux, comme le montre l'équation suivante :

$$2\,AzO^2 + AzO^5 = 3\,AzO^3.$$

Une réaction peut en provoquer une seconde sans qu'elles soient nécessairement liées l'une à l'autre. Quand on fait brûler l'hydrogène dans l'air, il y a toujours formation d'acide azotique. C'est là un phénomène exothermique. Mais il peut arriver qu'une réaction exothermique entraîne une réaction accessoire endothermique ; c'est ce qui arrive dans l'oxydation du phosphore, qui est toujours accompagnée de la formation d'une trace d'ozone.

Les actions de contact ne provoquent d'ordinaire que des réactions exothermiques. Telles sont les nombreuses combinaisons qui s'accomplissent au contact de la mousse de platine. L'action de cet agent consiste à « effectuer un certain travail initial, travail dont la valeur est en général peu considérable, mais qui produit les arrangements nécessaires pour commencer la métamorphose ».

Nécessité des réactions. — Parmi les réactions possibles entre les composés d'un système, celles-là seules se produiront qui dégageront de la chaleur ou qui pourront être réalisées par le concours d'une énergie étrangère disponible.

Toutes ces réactions étant à l'œuvre simultanément, donneront naissance à des produits multiples qu'on retrouvera mélangés, si une cause quelconque, telle qu'un refroidissement brusque, les empêche d'atteindre par leur action réciproque, l'état final qui répond au maximum thermique. L'explosion de la poudre fournit un exemple frappant de cette transformation incomplète des composés, par suite de l'arrêt soudain des décompositions commencées.

Les réactions entre les sels dissous tendent au contraire à devenir complètes et à réaliser le système le plus stable, toutes les fois que l'intervention d'une énergie étrangère ne vient pas modifier les effets de l'affinité chimique.

Cette affinité peut d'ailleurs s'exercer par degrés successifs, en donnant naissance à une série de systèmes dont chacun offre une stabilité relative dans des conditions déterminées. Ainsi le chlore, en présence de la potasse, forme d'abord un hypochlorite, qui peut se changer ensuite en chlorate, puis en chlorure. Le premier composé KO,ClO, reproduit ici le type de la potasse KO,HO, suivant une tendance générale à la *conservation du type* signalée par M. Berthelot.

Remarquons encore que la stabilité de ces systèmes successifs s'accroît. Elle est d'autant plus grande, que la quantité de chaleurd égagée, correspondant à la perte d'énergie, est plus considérable. Ainsi la formation de l'hypochlorite de potasse dégage $+ 76^{Cal},2$; le changement de ce composé en chlorure et chlorate en dégage $+ 18,0$; enfin la décomposition du chlorate de potasse en chlorure et oxygène dégage encore $+ 11^{Cal},0$.

Il en résulte « que les phénomènes chimiques sont déterminés, d'une part, par la tendance générale à la conservation du type moléculaire initial, et, d'autre part, par la tendance de tout système vers l'état qui répond au maximum de la chaleur dégagée ».

Cet état final se produira fatalement dès que, par l'accomplissement de certains travaux préliminaires, on aura réalisé les conditions où le système le plus stable pourra se produire. On peut donc formuler le théorème suivant sur la *nécessité des réactions :*

« Toute réaction chimique, susceptible d'être accomplie sans le secours d'un travail préliminaire et en dehors de toute intervention d'une énergie étrangère, se produit nécessairement si elle dégage de la chaleur (1). »

(1) *Mécanique chimique*, t. II, p. 471.

CHAPITRE III

APPLICATIONS DU PRINCIPE DU TRAVAIL MAXIMUM A LA STATIQUE CHIMIQUE.

L'action des éléments sur les composés binaires et les déplacements réciproques de ces composés, ont été étudiés, au point de vue de la théorie thermique, avec les développements qu'ils comportent dans la deuxième partie de cet ouvrage. On n'y reviendra pas. Ce chapitre sera consacré exclusivement aux déplacements réciproques des bases et des acides dans les sels, et aux doubles décompositions salines.

L'étude de ces actions sera précédée par l'énoncé de théorèmes fondamentaux, dont la connaissance est indispensable pour l'intelligence des méthodes neuves et originales, appliquées avec tant de succès par M. Berthelot à la solution de ces problèmes si difficiles.

§ 1er. — THÉORÈMES PRÉLIMINAIRES.

Théorème 1. — « L'action réciproque des acides sur les sels qu'ils forment avec une même base, en présence de la même quantité d'eau et à la même température, peut être exprimée par la relation thermique :

$$N - N_1 = K_1 - K,$$

N et N_1 étant les chaleurs dégagées par l'union séparée des deux acides avec la base ; K et K_1, les chaleurs dégagées par l'action de chacun des acides sur la solution du sel formé par l'autre acide. »

On démontre ce théorème en partant d'un état initial où les trois composés sont séparés pour aboutir à un état final identique, en passant par deux cycles dans lesquels on unit les acides à la base dans un ordre différent.

Cette relation entre quatre quantités permet de calculer l'une d'elles en fonction des trois autres ; elle rend encore possible la détermination de la distribution d'une base entre deux acides dont les chaleurs de neutralisation diffèrent. C'est là un point d'une importance capitale. Soit par exemple la décomposition des carbonates en dissolutions très étendues par l'acide azotique. On a déjà vu (p. 338) que cette réaction dégage $+ 5^{Cal},41$; la réaction inverse absorbe — 0,05, ce qui donne :

$$K - K_1 = + 3,45 = N - N_1.$$

La différence entre les chaleurs de neutralisation de l'acide azotique et de l'acide carbonique par la soude est de 3,47, nombre qui se confond avec le précédent. La chaleur dégagée dans l'action de l'acide azotique sur le carbonate de soude est donc précisément égale à celle qu'on observerait si, après avoir séparé la soude de l'acide carbonique (ce qui absorberait $-10^{Cal},25$), on l'unissait ensuite à l'acide azotique (ce qui dégagerait $+13^{Cal},72$). On voit donc qu'il y a déplacement total de l'acide carbonique par l'acide azotique.

Montrons maintenant un exemple de partage. Quand on fait réagir l'acide formique sur le butyrate de soude, il n'y a pas de phénomène thermique ; la réaction inverse dégage $+ 0^{Cal},024$. On serait tout d'abord porté à conclure que, dans le premier cas, il n'y a pas d'action, tandis que le formiate de soude est partiellement décomposé par l'acide butyrique. Mais il faut tenir compte des chaleurs de dissolution de l'acide butyrique et du butyrate de soude, qui sont respectivement égales à $+ 0^{Cal},08$ et $+ 0^{Cal},14$.

Dans la réaction de l'acide butyrique sur le formiate de soude, il y a un poids x d'acide formique déplacé, ce qui dégage $0,24\,x$; il se forme en outre des sels acides qui donnent lieu à un dégagement de $0,16 + 0,6 = 0,22$.

Si l'on suppose un partage égal entre les deux acides, la chaleur totale dégagée sera :

$$\frac{0,24 + 0,22}{2} = 0,23,$$

nombre qui concorde avec le dégagement $+ 0,24$, mesuré au thermomètre.

Le déplacement de l'acide butyrique par l'acide formique donnant lieu à une absorption de $- 0,24\,x$, la chaleur dégagée, dans l'hypothèse d'une distribution égale de la base entre les acides, sera :

$$-\frac{0,24 + 0,22}{2} = - 0,01,$$

ce qui explique la nullité de l'effet thermique.

Théorème II. — L'action réciproque des bases sur les sels qu'elles forment avec un même acide, est exprimée par une relation du même ordre que celle du théorème précédent :

$$K'_1 - K' = N - N_1.$$

Ce nouveau théorème fait connaître la distribution d'un acide entre deux bases, quand les chaleurs de neutralisation sont inégales. M. Berthelot a pu démontrer ainsi la fausseté des idées de Berthollet relativement au partage nécessaire de l'acide entre les deux bases. Il a fait réagir la soude sur le chlorhydrate d'ammoniaque, ce qui a dégagé $+ 1^{Cal},07$; la réaction inverse a absorbé $-0^{Cal},05$. Il en résulte que :

$$K'_1 - K' = + 1,12.$$

La différence $N-N_1$ entre les chaleurs de neutralisation de la soude et de l'ammoniaque par l'acide chlorhydrique reproduit exactement ce nombre.

S'il y avait partage égal de la base entre les deux acides, comme le veut la théorie de Berthollet, le dégagement de chaleur observé aurait dû être égal à $+\frac{1,12}{2}=+0,56$. S'il y avait équipollence, comme l'a supposé Gay-Lussac, le mélange des deux liqueurs ne devrait produire ni dégagement ni absorption de chaleur.

Si, au contraire, la soude déplace totalement l'ammoniaque, le dégagement de chaleur devra être précisément égal à 1,12. Le nombre expérimental 1,05 prouve la réalité de ce déplacement; le faible écart entre l'observation et le calcul devant être attribué à une action secondaire de la solution ammoniacale sur le chlorure de sodium formé.

La présence d'un excès d'ammoniaque n'a pas d'influence sur la chaleur dégagée et, par suite, sur la décomposition qu'elle traduit, ce qui achève de montrer que les masses chimiques n'interviennent pas dans le phénomène. De quelque façon que l'on fasse varier les proportions relatives des corps en présence, la réaction s'accomplit toujours suivant le rapport exact des équivalences.

Enfin, l'ammoniaque déplacée restant en dissolution, on ne peut invoquer la volatilité comme cause déterminante de l'échange.

Théorème III. — « L'action réciproque des quatre sels formés par deux acides et deux bases s'exprime par la formule :

$$K_1 - K(N - N_1) - (N' - N'_1),$$

K étant la chaleur dégagée lorsqu'on mélange les solutions de deux sels à acide et base différents, et K_1 la chaleur dégagée lorsqu'on mélange le couple réciproque ; N et N_1 étant les chaleurs de neutralisation des deux bases par un même acide ; N' et N'_1 étant les quantités analogues pour un autre acide. »

Cette relation peut encore s'écrire :

$$K_1 - K = (N - N') - (N_1 - N'_1),$$

N et N' représentant les chaleurs de neutralisation des deux acides par une même base, N_1 et N'_1 les mêmes chaleurs de neutralisation par la seconde base (1).

Hess, qui mesura le premier la chaleur de formation des sels dissous, remarqua que la neutralisation d'une base alcaline par les acides forts (chlorhydrique, azotique, sulfurique) dégage une quantité de chaleur à peu près constante. Il en conclut que le mélange de deux sels neutres en dissolution étendue ne dégage pas de chaleur, phénomène qu'il désigna sous le nom de *thermoneutralité saline*.

Le principe énoncé par Hess n'est vrai que d'une façon approximative. L'effet thermique n'est jamais nul, ainsi que M. Berthelot l'a établi par des expé-

(1) *Ann. de chim et de phys.* (4), 1873, t. XXIX, p. 442

riences d'une grande précision. Dans le cas des sels formés par l'union des acides forts avec les bases alcalines, il est très faible, et les variations observées dans le mélange de deux couples réciproques sont de signe contraire, ce qui tendrait à prouver que les sels en présence réagissent.

Quand on oppose des sels formés par des acides faibles ou des bases faibles, le principe de la thermoneutralité cesse d'être applicable. Les mesures calorimétriques mettent alors en évidence, de la façon la plus nette, l'existence des doubles décompositions salines. Montrons par un exemple comment le théorème III fournit la démonstration de ce fait capital.

Quand on mélange les dissolutions étendues de carbonate de potasse et d'azotate d'ammoniaque, on constate une absorption de — $3^{Cal},1$. Le mélange réciproque (carbonate d'ammoniaque et azotate de potasse) produit un effet thermique nul.

On a donc $K_1 - K = 3^{Cal},1$. La détermination expérimentale des chaleurs de formation des quatre sels dissous a donné d'autre part :

	Cal.
AzO^6H (1 éq. = 2 lit.) + AzH^3 (1 éq. = 2 lit.), dégage......	$+ 12,5 = N$
AzO^6H (1 éq. = 2 lit.) + KO (1 éq. = 2 lit.)...............	$+ 13,8 = N_1$
CO^2 gazeux + eau = 2 lit. + AzH^3 (1 éq. = 2 lit.), dégage..	$+ 8,5 = N'$
CO^2 gazeux + eau = 2 lit. + KO (1 éq. = 2 lit.)..........	$+ 12,9 = N_1'$

$$N - N' = 4 \qquad N_1 - N'_1 = 0,9$$
$$(N - N') - (N_1 - N'_1) = 3,1$$

Ainsi la valeur observée pour $K_1 - K$ concorde avec celle qu'on calcule d'après le théorème III. Il nous reste à prouver qu'elle correspond à un double échange entre les deux bases et les deux acides :

Supposons qu'on sépare l'acide carbonique de la potasse et l'acide azotique de l'ammoniaque. Ces deux opérations absorberont, la première — $12^{Cal},9$, la seconde — 12,8, soit un total de — $25^{Cal},4$. En recombinant l'acide azotique à la potasse, et l'acide carbonique et l'eau avec l'ammoniaque, on aura des dégagements de + 13,8 et de + 8,5; total + 22,3. La somme algébrique de ces décompositions et de ces recombinaisons.

$$-25,5 + 22,3 = -3^{Cal},1,$$

représente exactement l'absorption de chaleur qui se produit au moment du mélange des dissolutions d'azotate d'ammoniaque et de carbonate de potasse. La double décomposition est donc totale, l'acide fort s'unissant intégralement à la base la plus forte.

La condition nécessaire et suffisante pour qu'on puisse constater l'existence de ces doubles décompositions, c'est qu'il y ait un écart suffisant entre les deux différences $N - N_1$ et $N' - N'_1$.

Quand l'un des quatre sels est beaucoup plus altérable par l'eau que les trois autres, les variations de sa chaleur de combinaison sont approximativement égales à sa chaleur de dilution (p. 303). Les quantités N, N', N_1, n'éprou-

vant, par suite, que des changements insignifiants par la dilution, la quantité N'_1 variera considérablement. La variation de l'une des quantités K_1 ou K sera de même représentée par la chaleur de dilution du sel le moins stable, et la différence $K_1 - K$ deviendra égale à la chaleur de dilution du sel le moins stable; une discussion convenable des chiffres qui représentent les chaleurs dégagées par le mélange des deux couples réciproques permettra donc de décider dans quel cas il y a double décomposition. Soit le mélange des deux couples réciproques suivants :

SO^4Na (1 éq = 2 lit.) + $C^4H^3ZnO^4$ (1 éq. = 2 lit.) dégage........	$+ 0^{Cal},45$
SO^4Zn (1 éq. = 2 lit.) + $C^4H^3NaO^4$ (1 éq. = 2 lit.)...............	$- 0^{Cal},34$

d'où :

$$K_1 - K = (N - N_1) - (N' - N'_1) = + 0^{Cal},79$$

Or la dissolution de l'acétate de zinc par l'eau, qui dissout le sulfate de soude, dégagerait + 0,50, et la dilution correspondante du sulfate de soude, — 0,07. La somme de ces deux quantités diffère peu du nombre expérimental 0,45, d'où il suit qu'il n'y a pas d'action réciproque sensible. La dilution du sulfate de zinc et de l'acétate de soude dégagerait respectivement + 0,10 et + 0,02. L'écart entre la somme de ces deux nombres et la valeur — 0,34 fournie par l'expérience atteste une décomposition avancée.

Si l'on opère avec des solutions beaucoup plus étendues d'acétate de zinc, leur mélange avec le sulfate de soude dissous ne produit qu'un effet insignifiant. Quand ce sel est au contraire en dissolution concentrée, il dégage toute sa chaleur de dilution, qui est supérieure à la somme des trois autres. Les déterminations suivantes font ressortir ce phénomène d'une manière frappante :

	Cal.	
$C^4H^3ZnO^4$ (1 éq. = 10 lit.) + SO^4Na (1 éq. = 2 lit.) dégage.	— 0,09	$K_1 - K$
$C^4H^3NaO^4$ (1 éq. = 2 lit.) + SO^4Zn (1 éq. = 10 lit.).......	— 0,12	+ 0,03
$C^4H^3ZnO^4$ (1 éq. = 2 lit.) + SO^4Na (1 éq. = 10 lit.).......	+ 1,09	+ 1,09
$C^4H^3NaO^4$ (1 éq. = 10 lit.) + SO^4Zn (1 éq. = 2 lit.).......	+ 0,00	

La transformation de l'acétate de soude en acétate de zinc est accusée par les divergences des deux valeurs de la différence $K_1 - K$. Elle est sensiblement nulle pour une concentration différente, par suite de la variation de la chaleur de formation de l'acétate de zinc sous l'influence de la dilution. Nous avons insisté sur cette discussion délicate, parce qu'elle offre un remarquable exemple des méthodes ingénieuses à l'aide desquelles M. Berthelot a dévoilé le mécanisme des actions les plus compliquées (1).

(1) *Mécanique chimique*, t. Ier, p. 72 et suiv.

§ 2. — DÉPLACEMENTS RÉCIPROQUES DES ACIDES.

Réactions entre les corps anhydres. — Quand les deux acides qu'on oppose sont monobasiques et ne peuvent former qu'un composé unique avec la base, les déplacements sont faciles à prévoir d'après les chaleurs de neutralisation de ces deux acides pris sous un état comparable.

Examinons le cas plus compliqué où il se produit un partage résultant de la formation d'un sel acide, tel que le bisulfate de potasse, qui prend naissance dans la réaction des acides azotique et chlorhydrique sur l'azotate de potasse.

La formation du sulfate et de l'azotate de potasse, à partir de l'acide et de la base (tous les corps solides), dégage des quantités de chaleur à peu près identiques ($41^{Cal},2$ pour l'azotate et 40,7 pour le sulfate).

Quand on fait réagir l'acide azotique sur le sulfate, le phénomène thermique maximum correspond à la formation d'un bisulfate ($+ 7^{Cal},5$), ce qui donne un dégagement total de $+ 8^{Cal},0$ pour les corps rapportés à l'état solide. L'action inverse devra dégager $+ 7^{Cal},0$, en donnant de l'acide azotique libre et du bisulfate de potasse. L'action de l'acide azotique s'arrête au contraire à la formation du bisulfate.

Les mêmes considérations sont applicables à la décomposition du sulfate de potasse sur l'acide chlorhydrique et à la réaction réciproque. Si l'on chauffe le mélange de chlorure de potassium et d'acide sulfurique à 200 degrés, les effets sont modifiés par la dissociation partielle du bisulfate de potasse en sulfate neutre et acide libre. Cet acide agit sur le chlorure de potassium, qu'il décompose en bisulfate et acide chlorhydrique gazeux. Ce dernier s'éliminant sans cesse et de nouvelles doses de bisulfate se dissociant, la destruction du chlorure de potassium devient complète. Dans la réaction inverse, le sulfate neutre est d'abord décomposé en bisulfate et en chlorure; la dissociation du bisulfate produit du sulfate neutre et de l'acide sulfurique libre. En présence d'un courant continu de gaz chlorhydrique, l'acide sulfurique est entraîné à mesure de sa formation, et le sulfate neutre est transformé de nouveau en chlorure et bisulfate; la dissociation de ce dernier se renouvelant, l'action de l'acide chlorhydrique continue, et le même cycle de décomposition se reproduisant sans cesse, tout le sulfate primitif se trouve transformé en chlorure.

État dissous. Déplacement total des acides monobasiques. — La prévision des phénomènes exige la connaissance des chaleurs dégagées par les composés séparés de l'eau. Il faut en outre tenir compte des hydrates définis que peuvent former les composants et les composés, ainsi que de leur dissociation partielle en présence de l'eau.

Dans tous les cas étudiés, il y a déplacement total dès que la décomposition correspond à un dégagement de chaleur. Dans le cas des sels alcalins, toutes les fois que la réaction des corps dissous dégage de la chaleur, elle conserve son caractère exothermique, quand on la rapporte à ces corps envisagés, soit à l'état anhydre, soit à l'état d'hydrates définis. Il n'en est plus de même pour les sels alcalino-terreux et métalliques, dont les hydrates ont une influence

marquée sur la réaction. Ainsi la décomposition du formiate de baryte dissous par l'acide chlorhydrique dégage $+ 0^{Cal},84$; mais la réaction, rapportée aux sels anhydres et aux deux acides dissous, absorbe — 1,7 ; elle s'accomplit néanmoins, parce que la formation de l'hydrate de chlorure de baryum à l'état solide dégage $+ 2^{Cal},0$, quantité supérieure au nombre précédent. La décomposition des formiates de strontiane, de chaux, de zinc, de cuivre, s'explique si l'on calcule la réaction depuis les hydrates stables qui subsistent dans les liqueurs. Il convient donc de rappeler ici les règles suivantes formulées par M. Berthelot :

1° « La somme thermique et positive des effets évalués en l'absence de l'eau règle la réaction des corps anhydres, aussi bien que des corps dissous, toutes les fois qu'ils peuvent être regardés comme subsistant à l'état anhydre dans les dissolutions. »

2° « La somme thermique et positive des effets rapportés aux hydrates définis solides que forment les acides et les sels, règle la réaction des corps dissous, toutes les fois que ces hydrates sont stables et subsistent dans les dissolutions sans éprouver de dissociation. »

3° « Dans le cas où les hydrates sont dissociés, on ne doit pas en tenir compte dans le calcul, ni dans la prévision des phénomènes », toutes les fois que la nouvelle combinaison est stable et non dissociée, et qu'elle ne peut régénérer l'hydrate qui correspond au maximum thermique. On peut rappeler à cet égard la décomposition de l'acétate de soude par l'acide chlorhydrique, bien que la formation de l'acétate cristallisé avec 6HO réponde à un excès thermique de $+4^{Cal},1$ (p. 343).

On voit donc que, pour déterminer le sens des réactions, il faut effectuer les calculs en rapportant les corps à l'état solide, soit sous forme anhydre, soit sous forme d'hydrates définis, quand ces derniers sont stables au sein du dissolvant. Quand les données thermiques relatives aux hydrates à l'état solide font défaut, ce qui arrive pour un certain nombre d'acides, on les remplace dans le calcul par les valeurs correspondantes des acides dissous.

Réactions de partage entre les acides monobasiques dissous. — Quand les acides dégagent dans leur union avec les bases des quantités de chaleur à peu près égales, il peut y avoir partage. Ce phénomène paraît se produire lorsqu'on oppose les acides chlorhydrique et azotique ; si l'on chauffe un chlorure en présence d'acide azotique, il distille de l'acide chlorhydrique et le déplacement peut être total en présence d'un excès d'acide azotique. Il est probable, d'après M. Berthelot, qu'il s'établit un état d'équilibre entre les hydrates dissociés de ces deux acides.

Les phénomènes de partage sont surtout manifestes quand on oppose l'un à l'autre les acides de la série grasse. On a donné plus haut la discussion d'un phénomène de cet ordre entre les acides formique et butyrique (p. 349). Ces partages sont dus à la formation d'un sel acide par l'acide déplacé qui se combine à son sel neutre. Ce sel acide se forme au début de la réaction, quand on ajoute les premières portions d'acide antagoniste ; plus tard, il n'y a plus qu'un déplacement réciproque. La décomposition partielle des sels gras acides par l'eau complique beaucoup ces phénomènes d'équilibre.

Quand on oppose l'un à l'autre deux acides faibles, tels que l'acide cyanhydrique et l'acide phénique, les mesures thermiques montrent qu'ils se partagent la base ; l'équilibre qui s'établit est réglé par le degré de décomposition des deux sels en présence de l'eau.

Actions réciproques des acides monobasiques et des acides polybasiques. Déplacement total. — Les acides polybasiques pouvant donner naissance, avec une même base, à plusieurs combinaisons partiellement dissociables par l'eau, l'action d'un acide monobasique sur leurs sels produit les effets les plus variés.

Examinons d'abord le cas du déplacement total, en proportions équivalentes, soit de l'acide bibasique par l'acide monobasique, soit de l'acide monobasique par l'acide bibasique.

Quand on oppose un acide fort à un acide faible, ce déplacement a lieu par suite de la prépondérance thermique de l'acide fort. C'est ainsi que la réaction des acides forts sur les borates est toujours exothermique, pour les corps anhydres aussi bien que pour les corps dissous.

La décomposition des carbonates alcalins par les acides forts est totale (p. 338 et 349) ; elle est exothermique, alors même qu'on envisage les corps séparés de l'eau.

La réaction des acides acétique et tartrique sur le carbonate de soude, tous les corps solides, est également exothermique. Mais, en présence du bicarbonate de soude, elle donne lieu à une absorption de chaleur, quel que soit l'état uniforme auquel on rapporte tous les composés. Il paraît difficile, de prime abord, de concilier ces phénomènes avec le principe du travail maximum. Toute difficulté disparaît, cependant si l'on considère que les bicarbonates, tant à l'état solide qu'à l'état dissous, sont partiellement dissociés. Ils renferment toujours, par suite, une dose de carbonate de soude attaquable par l'acide acétique. L'équilibre étant ainsi détruit, il se reforme une nouvelle quantité de carbonate neutre que l'acide acétique décompose. L'acide carbonique mis en liberté ne pouvant régénérer le carbonate neutre en présence de l'acide acétique, le déplacement devient total. C'est donc une réaction exothermique qui sert de point de départ au phénomène.

L'acide carbonique opposé à un acide faible volatil, dont les sels alcalins sont partiellement décomposables par l'eau, peut donner lieu à des phénomènes d'équilibre, ainsi qu'on l'a dit à propos des sulfhydrates (p. 138). L'action sans cesse renouvelée d'un excès de l'un ou de l'autre de ces acides détruira continuellement cet état d'équilibre, jusqu'à élimination complète de l'acide antagoniste. L'acide acétique et les acides gras, dont les sels sont légèrement décomposés par l'eau, peuvent être entièrement déplacés par l'acide carbonique, si leur volatilité ou leur insolubilité, en les faisant sortir du champ de l'action chimique à mesure qu'ils sont mis en liberté, permet à une réaction insignifiante de se renouveler indéfiniment.

La décomposition des carbonates insolubles par les acides est généralement exothermique, quand on considère le sel formé, l'acide antagoniste, et l'acide carbonique, à l'état dissous. Dans quelques cas, la réaction absorbe de la cha-

leur, mais elle redevient exothermique si on la rapporte à l'état solide des deux sels; il faut en outre, surtout dans le cas des azotates et des chlorures, rapporter la réaction aux hydrates stables qui existent dans la dissolution.

Le déplacement de l'acide tartrique par l'acide acétique, à l'état dissous, correspond à une absorption de chaleur. Mais, si l'on calcule la réaction pour les corps séparés de l'eau, on voit qu'elle dégage $+ 13^{Cal},0$.

Les acides forts déplacent complètement l'acide citrique, dans les citrates neutres, quand on les emploie en proportions équivalentes. L'acide acétique est à peu près sans action; par contre, l'acide citrique décompose entièrement les acétates alcalins. Ce déplacement se traduit par une absorption de chaleur Mais la réaction, calculée entre les corps anhydres ou les hydrates stables, dégage de la chaleur.

Acides monobasiques opposés aux acides polybasiques; réaction de partage. — Les réactions de l'acide azotique et de l'acide chlorhydrique sur les sulfates et les oxalates alcalins donnent lieu à une absorption de chaleur considérable; l'action inverse se traduit au contraire par un dégagement de chaleur très sensible. Donnons comme exemple les nombres qui se rapportent au sulfate de potasse.

SO^4K (1 éq. = 2 lit.) + AzO^6H (1 éq. = 2 lit.)..........	— 1,78
AzO^6K (1 éq. = 2 lit.) + SO^4H (1 éq. = 2 lit.)............	+ 0,19
SO^4K (1 éq. = 2 lit.) + HCl (1 éq. = 2 lit.).............	— 1,92
KCl (1 éq. = 2 lit.) + SO^4H (1 éq. = 2 lit.).............	+ 0,37

M. Thomsen, qui a étudié ces réactions avec beaucoup de soin, attribue ces divergences à un partage de la base entre les deux acides. D'après lui, le rapport qui exprime ce partage, et, par suite, l'affinité des deux acides pour une même base, est constant, indépendant de la dissolution et de la chaleur de combinaison. C'est à ce rapport défini qu'il a donné le nom d'*avidité*.

Cette théorie est formellement contredite par les expériences de M. Berthelot. La répartition de la base entre les acides antagonistes est variable avec la proportion d'eau en présence, et la grandeur de l'avidité varie elle-même suivant les couples d'acides d'après lesquels on la calcule.

La valeur numérique du partage peut toujours être évaluée, en rapportant la réaction aux corps anhydres, et en faisant intervenir la dissolution partielle du bisulfate par l'eau. L'acide sulfurique provenant de la décomposition du bisulfate, transforme une partie du chlorure et de l'azotate en sulfate neutre; cette réaction inverse limite la première et s'oppose au déplacement total de l'acide sulfurique (p. 344).

Quand on augmente la dilution, la réaction ne change pas de nature; mais la chaleur absorbée dans la décomposition du sulfate alcalin par l'acide antagoniste diminue, par suite d'une décomposition plus avancée du bisulfate par l'eau.

L'accroissement progressif de la proportion relative du sulfate neutre augmente, au contraire, cette absorption. La raison de ce phénomène est facile à saisir. En présence d'un excès de sulfate neutre, l'acide antagoniste doit se

saturer entièrement, et le bisulfate est, comme on l'a vu (p. 309), d'autant moins décomposé par l'eau qu'il se trouve en présence d'un excès plus grand de sulfate neutre. Le signe thermique de ces deux actions étant de même sens, elles s'ajoutent pour produire une absorption maximum.

Si le sulfate neutre est employé dans une proportion moindre de deux équivalents pour un équivalent d'acide azotique, les deux réactions inverses signalées plus haut se produisent simultanément : transformation du sulfate neutre en bisulfate partiellement dissocié, décomposition de l'azotate de potasse par l'acide sulfurique libre provenant de la dissociation du bisulfate.

On peut évaluer, avec une approximation suffisante, les effets thermiques résultant de ces équilibres complexes. Les nombres calculés d'après les faits connus relatifs à la dissociation du bisulfate et dans l'hypothèse de la superposition des phénomènes thermiques en présence d'un grand excès d'eau (p. 303), concordent avec les résultats de l'expérience.

Redissolution par les acides des sels précipités. — La dissolution complète des sels insolubles par les acides forts en proportions équivalentes, est incompatible avec les lois de Berthollet, qui se trouvent ici en défaut. On a vu, à propos de la décomposition des carbonates insolubles, que la réaction est toujours exothermique si on la rapporte aux deux sels séparés de l'eau et aux deux acides pris dans des états comparables (p. 355). La redissolution du tartrate et du citrate de chaux par une proportion équivalente d'acide chlorhydrique, est totale ; l'absorption de chaleur est égale à la chaleur dégagée lors de la précipitation de ces sels, diminuée de la quantité qui correspond au déplacement de l'acide organique par l'acide chlorhydrique.

L'acétate d'argent se dissout dans l'acide azotique en se transformant en azotate soluble. Cette réaction absorbe $-3^{Cal},5$ par suite du changement d'état; rapportée aux deux sels dissous, elle devient exothermique et dégage $+2^{Cal},0$. On ne peut invoquer ici l'influence du changement de dissolvant, car l'acide employé est extrêmement dilué. L'observation directe montre d'ailleurs que la redissolution est complète, dès qu'on met en présence des équivalents égaux de sel et d'acide, et les mesures thermiques prouvent que le déplacement est total.

M. Berthelot a constaté des cas de partage et d'équilibre dans l'action des acides forts sur l'oxalate de chaux. La dissolution du précipité s'effectue progressivement; elle ne devient complète qu'en présence d'un grand excès de l'acide antagoniste. C'est la formation de l'oxalate acide qui sert de pivot à la réaction, parce qu'elle répond au maximum thermique; mais elle est limitée par l'action décomposante de l'eau. L'équilibre est réglé dans cette circonstance par la loi des surfaces de séparation, par suite de l'insolubilité relative de l'oxalate acide.

Ainsi, toutes ces réactions ne prennent pas « leur point de départ dans l'insolubilité, mais dans le signe thermique du phénomène ». La nouvelle théorie explique donc tout un ensemble de phénomènes qui ont servi de pierre d'achoppement à la doctrine de Berthollet.

On peut dire, d'une manière générale, que la prévision du partage d'une base

entre deux acides repose sur la connaissance de la chaleur de neutralisation des acides et de la base dans l'état solide, et de l'action de l'eau sur les corps réagissants. Les résultats des nombreuses expériences de M. Berthelot, dont nous venons de passer en revue les plus importantes, peuvent donc se résumer dans la proposition suivante, énoncée par l'éminent chimiste :

« La statique des dissolutions salines est réglée par la chaleur dégagée dans les réactions entre les sels et les acides, isolés du dissolvant, mais pris avec l'état réel de combinaison chimique définie sous lequel chacun d'eux séparément existerait au sein du même dissolvant, les acides et les sels étant comparés d'ailleurs dans des états semblables. »

§ 3. — DÉPLACEMENTS RÉCIPROQUES DES BASES.

On a vu plus haut que le partage d'un acide entre deux bases ne s'effectue pas conformément à l'hypothèse de Berthollet. Ainsi l'ammoniaque est complètement déplacée par la soude de sa combinaison avec l'acide chlorhydrique (p. 349). Il ne s'agit pas là d'un partage réglé par la masse chimique des bases en présence, mais d'une réaction limitée par le rapport exact de leurs équivalents. La volatilité de l'ammoniaque n'intervient pas dans cette double décomposition, puisque le déplacement a lieu en présence de l'eau.

L'ammoniaque peut, à son tour, déplacer complètement l'oxyammoniaque, l'aniline, etc., dans les conditions les plus variées, par suite de la prépondérance thermique de ses combinaisons salines. A chaud, l'aniline peut donner naissance à une action inverse, phénomène qui est dû à la dissociation des sels ammoniacaux en présence de l'eau (p. 303). L'acide chlorhydrique non combiné peut alors s'unir avec l'aniline ; le chlorhydrate de cette base étant à son tour dissocié par l'eau, il s'établira un état d'équilibre qui limitera la réaction, à moins que l'ammoniaque ne puisse se dégager à mesure qu'elle devient libre.

La redissolution de la chaux par un équivalent de chlorhydrate d'ammoniaque n'est pas moins contraire aux lois de Berthollet, mais elle constitue une confirmation éclatante des principes de la thermochimie (p. 339). La précipitation des oxydes métalliques par les alcalis, dans les solutions salines, correspond toujours à un dégagement de chaleur ; il en est de même du déplacement de la potasse, dans le cyanure de mercure dissous, par l'oxyde de mercure solide, déplacement qui dégage $+12^{Cal},5$ (p. 189).

La réaction des oxydes métalliques insolubles sur les sulfures alcalins dissous est conforme aux prévisions thermiques ; la comparaison des chaleurs dégagées par la combinaison de l'acide sulfhydrique aux divers oxydes montre, en effet, la prépondérance thermique des sulfures métalliques.

Il en est de même du déplacement des oxydes métalliques par la chaux ou la magnésie, ou des peroxydes par les protoxydes, ainsi que des décompositions des sels par les oxydes insolubles signalées par Persoz : déplacements de l'oxyde de cuivre par l'oxyde d'argent, du peroxyde de fer par l'oxyde de cuivre ou l'oxyde de mercure, etc.

La formation des sels doubles, tels que les ferrocyanures, correspond aussi à

un dégagement de chaleur. L'oxyde de fer déplace la potasse de trois équivalents de cyanure de potassium et forme de l'acide ferrocyanhydrique en dégageant $+3^{Cal},3$; cet acide se combine aussitôt avec deux équivalents de potasse, avec un nouveau dégagement de $13^{Cal},5\times 2$.

Le renversement des réactions peut s'accomplir à la faveur de la volatilité de la base la plus puissante, quand les sels de celle-ci sont partiellement dissociés. C'est ainsi qu'on a expliqué le déplacement de l'ammoniaque par l'aniline. Ce renversement est encore rendu possible par l'excès d'énergie des hydrates alcalins les moins avancés: on a cité dans la deuxième partie un remarquable exemple de ces phénomènes, on veut parler de la transformation de l'oxyde d'argent en chlorure par une solution étendue de chlorure de potassium, et de la métamorphose inverse du chlorure d'argent en oxyde par une solution très concentrée de potasse (p. 124).

Il est probable que la décomposition des carbonates alcalins en solution étendue par la chaux et l'action inverse du carbonate de chaux sur les lessives alcalines sont dues, à la chaleur dégagée dans la formation des hydrates secondaires. La première réaction, rapportée aux hydrates dissous et aux carbonates alcalins anhydres, dégage en effet de la chaleur; et il en est de même de la seconde, rapportée aux hydrates solides et aux sels anhydres.

§ 4. — DOUBLES DÉCOMPOSITIONS SALINES.

Actions réciproques entre deux sels neutres dissous. — Sans nous arrêter aux doubles décompositions par la voie sèche, dans lesquelles intervient parfois la dissociation de l'un des sels en présence, comme il arrive dans la préparation des sels ammoniacaux et des chlorures de mercure par sublimation, passons de suite à l'étude des actions réciproques entre les couples salins dissous.

On a vu (p. 350) que, lorsqu'on mélange les dissolutions de deux sels neutres formés par l'union des bases alcalines avec les acides forts, l'effet thermique, bien que peu considérable, est différent de celui qui correspond à la somme des chaleurs de dilution de chacune des liqueurs par l'eau de l'autre solution saline, contrairement à l'opinion de Hess sur la *thermo-neutralité*. Il est probable que, dans ce cas, il se forme quatre sels; cette hypothèse se trouve corroborée par ce fait que les effets thermiques des mélanges réciproques sont généralement de signe contraire, ainsi qu'on peut en juger d'après les exemples suivants :

$SO^4K + NaCl$ dégage............	+ 0,02
$SO^4Na + KCl$....................	— 0,01
$KCl + AzO^6Na$....................	+ 0,10
$NaCl + AzO^6K$....................	— 0,12

On peut citer encore, à l'appui de cette manière de voir, les cristallisations de sulfate de magnésie et de chlorure de sodium qu'on obtient en mélangeant des solutions concentrées de sulfate de soude et de chlorure de magnésium.

Il paraît difficile d'admettre que les sels qui se séparent, par suite de leur moindre solubilité, ne préexistent pas dans le mélange.

Quand on oppose, au contraire, deux sels neutres dissous, formés l'un par un acide fort, l'autre par un acide faible, il se produit une absorption de chaleur notable due à la décomposition par l'eau du sel le moins stable. Dans ce cas, la discussion des mesures calorimétriques prouve que les acides forts se portent sur les bases fortes et que les acides faibles s'unissent aux bases faibles, de telle sorte que le sel *le plus stable* et le sel *le moins stable*, dans les conditions de l'expérience, prennent naissance simultanément.

On a déjà vu que dans la réaction des carbonates neutres de potasse et de soude sur les sels ammoniacaux à acides forts, la décomposition est complète (p. 351). M. Berthelot a montré qu'il en est de même pour les phénates, les borates et les cyanures alcalins opposés aux sels ammoniaux stables (1).

Quand on mélange deux sels dissous, formés par les alcalis unis à des acides faibles, chacun des deux sels étant partiellement décomposé par l'eau en acide libre et en base libre, il tend à s'établir un état d'équilibre entre les quatre sels qui existent en dissolution. C'est le sel dont la formation dégage le plus de chaleur qui sert de pivot à la réaction, à l'aide d'un mécanisme pareil à celui qu'on a exposé à propos du bisulfate de potasse.

Citons quelques exemples :

La réaction du cyanure de potassium sur le carbonate d'ammoniaque répond à un phénomène thermique à peu près nul. Le mélange des solutions de cyanure d'ammonium et de carbonate de potasse donne lieu à une double décomposition à peu près complète, accusée par un dégagement de $+2^{\text{Cal}},18$. Avec les bicarbonates et les cyanures, il y a partage des deux bases entre les deux acides. L'action réciproque des carbonates et des phénates, des carbonates et des borates, produit les mêmes effets. Dans tous les cas, le double échange paraît résulter de l'action décomposante de l'eau sur les deux sels, la base libre de l'un s'unissant avec l'acide libre de l'autre.

Les sels métalliques opposés aux sels alcalins se comportent d'une façon analogue, le sel le plus stable tendant toujours à se former, par suite de sa prépondérance thermique et de sa décomposition moins facile sous l'influence de la dilution.

Les sels métalliques dissous sont, d'après ce qu'on a dit (p. 307), partiellement dissociés en acide libre et en sel basique. Dans le cas où le sel antagoniste est formé par l'union d'un acide faible avec une base alcaline, cet acide libre déplacera l'acide combiné à l'alcali. C'est ainsi que, lorsqu'on oppose le sulfate ferrique à l'acétate de soude, la chaleur dégagée montre qu'il y a une décomposition presque complète. L'acide sulfurique résultant de la dissociation partielle du sulfate ferrique par l'eau réagit d'abord sur l'acétate alcalin; l'équilibre du système se trouvant rompu, une nouvelle dose d'acide sulfurique libre se sépare et décompose aussitôt une quantité correspondante d'acétate de soude; cette double action se continue jusqu'à ce que la transformation totale soit accomplie. L'oxyde ferrique devenu libre se combine à l'acide acétique avec

(1) *Mécanique chimique*, t. II, p. 719.

lequel il forme de l'acétate ferrique partiellement dissocié. La réaction est donc réglée par la formation du sulfate de soude qui répond au maximum thermique, et par la décomposition des sels par l'eau qui rend cette formation possible.

Les sulfates de zinc, de cuivre et de plomb, se décomposent de la même façon en présence de l'acétate de soude.

Quand on oppose les sels des protoxydes métalliques à un sel ferrique, c'est le sel le plus stable qui tend à se former. Si, par exemple, on met l'azotate ferrique en présence d'un sulfate ou d'un chlorure de cuivre, de zinc ou de magnésie, il se forme un azotate de protoxyde; le couple formé par le sulfate ferrique et un acétate de protoxyde donne de même un sulfate de protoxyde.

Action réciproque de deux sels dissous avec formation d'un sel insoluble. — Parmi les actions de cet ordre, il convient de distinguer celles qui dégagent de la chaleur et celles qui en absorbent.

Les phénomènes de la première classe sont toujours exothermiques, peu importe l'état auquel on rapporte les réactions. La précipitation du chlorure, du bromure et de l'iodure d'argent, de l'iodure de mercure, du sulfate de baryte, de l'oxalate de chaux, rentrent dans cette catégorie.

Dans un grand nombre de cas, la précipitation du sel insoluble est accompagnée d'une absorption de chaleur. Ainsi la précipitation du sulfate de strontiane, par l'action du sulfate de soude sur le chlorure de strontium, dégage $+0^{Cal},41$ à 5 degrés, et en absorbe $-0,33$ à $+25$ degrés; la précipitation du sulfate de chaux dégage $+0^{Cal},36$ à $+14$ degrés et en absorbe $-0,24$ à $+31°,2$; enfin la précipitation du sulfate de baryte, qui dégage $+3^{Cal},3$ à 8 degrés, correspondrait à un phénomène thermique nul à 130 degrés, et négatif au-dessus.

Ces réactions, rapportées à l'état solide et anhydre, deviennent exothermiques; il en est de même si l'on fait intervenir les hydrates stables. On a alors, dans les deux cas :

	Sels anhydres.	Hydrates solides.
	Cal.	Cal.
Formation de SO^4Sr.............	+ 7,1	+ 2,1
Formation de SO^4Ca.............	+ 11,1	+ 5,4
Formation de SO^4Ba.............	+ 4,7	+ 2,7

M. Berthelot fait observer à ce sujet que « le signe thermique de la réaction rapportée aux corps séparés de l'eau conduit à la même prévision que celle qui résulte de la formation possible d'un précipité insoluble ». On peut rappeler aussi que les sels qui se forment dans ces précipitations sont ceux dont la densité est la plus considérable. Il semble donc, d'après une remarque ancienne de M. Dumas, que la *condensation* ait une part prépondérante dans ces phénomènes; « une plus grande force d'union entre les parties, laquelle a pour mesure le rapprochement de celles-ci, c'est-à-dire leur condensation, est un signe d'insolubilité comme le prévoyait Newton, une preuve d'accroissement

de cohésion et une cause de double décomposition, comme le professait Berthollet (1). »

La précipitation des carbonates alcalino-terreux ou métalliques par les carbonates alcalins absorbe de la chaleur. Mais la réaction est exothermique si on la rapporte aux corps anhydres ou à l'état d'hydrates définis.

La redissolution de sels insolubles, par double décomposition, correspond à un dégagement de chaleur. Elle a pour condition la formation d'un sel double stable, dont la prépondérance thermique détermine le sens de la réaction. Dans la redissolution de l'iodure de mercure par le cyanure de potassium avec dégagement de $+9^{Cal},4$, c'est la formation d'un cyanure double de potassium et de mercure qui détermine la réaction; il en est de même de la dissolution des sels insolubles d'argent dans le cyanure de potassium, le cyanure double formé dégageant $+5^{Cal},6$.

Quand le sel double est décomposable par l'eau, il peut déterminer la redissolution du précipité; cependant cet effet peut être modifié par suite de sa dissociation en présence d'un excès d'eau. Ainsi l'iodure d'argent est dissous par l'iodure de potassium en solution très concentrée, avec formation d'un iodure double; mais une proportion d'eau plus considérable détruisant l'iodure double empêche la dissolution du sel d'argent.

On peut citer encore à cet égard la redissolution partielle du sulfate de plomb par le chlorure de potassium. Il se forme du sulfate de potasse et du chlorure de plomb dont la majeure partie cristallise; mais la quantité de sulfate de potasse que renferme la liqueur est insignifiante et n'est pas en rapport avec le chlorure de plomb formé. M. Ditte a donné la clef de ce curieux phénomène en démontrant la formation d'un sulfate double de plomb et de potasse, sel dissociable par l'eau à la façon des sous-nitrates de mercure et de bismuth (p. 224). Ce sel double cède à l'eau une quantité déterminée de sulfate de potasse, variable avec la température, et qui limite les réactions inverses; les liqueurs plus pauvres décomposent le sel double jusqu'à ce qu'elles atteignent le titre normal, tandis que les dissolutions riches en sulfate de potasse, mises en présence d'un excès de sulfate de plomb précipité, forment avec ce dernier un sulfate double, jusqu'à ce que la proportion de sulfate alcalin dissous corresponde à la dissociation du sel double, dans les conditions de l'expérience.

La formation de ces sels doubles, suivie de leur destruction progressive, explique la lenteur avec laquelle se forment certains précipités.

Quand l'un des sels dissous contient au nombre de ses éléments un acide faible ou une base faible, il est partiellement décomposé par l'eau en acide libre et en base libre; la réaction initiale est déterminée par le signe thermique du phénomène entre les corps séparés de l'eau. La précipitation des premières portions du sel insoluble modifie l'état d'équilibre du système, et une partie de l'acide libre et de la base libre se recombine aussitôt pour rétablir un nouvel équilibre entre le sel primitif, les produits de sa décomposition et le dissolvant. Le sel précipité ne reproduit donc pas toujours l'état de dissociation

(1) *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, t. LXVII, p. 603.

du sel à acide faible, ainsi qu'on l'observe dans la précipitation des chlorures ou des azotates alcalino-terreux par les carbonates alcalins.

Mais il arrive parfois que le précipité diffère par sa composition du sel dissous dont il dérive. Ainsi le borate de soude très étendu donne de l'oxyde d'argent avec l'azotate de ce métal; certains carbonates métalliques ne se précipitent qu'à l'état basique (p. 296); le phosphate bisodique donne en présence des sels métalliques un phosphate tribasique insoluble et un phosphate acide qui reste en solution. Dans ce cas, l'excès d'acide, non combiné au sel précipité, réagit sur celui-ci, d'après les lois des systèmes hétérogènes, soit en s'opposant à sa précipitation totale, soit en modifiant sa composition initiale. On a vu plus haut, à propos des carbonates métalliques (p. 295 et 296), que ces précipités éprouvent aussitôt des changements chimiques tels que la cristallisation ou l'accroissement de cohésion. Ces transformations successives empêchent l'équilibre initial de se maintenir, par suite de l'état moléculaire non réversible qu'acquiert le précipité.

Action d'un sel dissous sur un sel insoluble, avec formation d'un sel insoluble. — La réaction des carbonates alcalins sur les sulfates alcalino-terreux, réaction étudiée avec tant de soin par Dulong (p. 333), est exothermique. La transformation, dans l'état anhydre, répond en effet à un dégagement de $+3^{Cal},7$ pour le sulfate de baryte, de $+15^{Cal},4$ pour le sulfate de chaux, et de $+4^{Cal},6$ pour le sulfate de strontiane. Mais, d'après M. Berthelot, il est probable que l'action est due surtout à l'état dissocié du carbonate alcalin; de là une source supplémentaire d'énergie, l'attaque du sulfate de baryte, dans ces conditions, dégageant $+8^{Cal},4$.

Dans les cas que l'on vient de citer, le système initial renferme un sel partiellement dissociable par l'eau (le carbonate alcalin), tandis que dans le système final les deux sels sont stables en présence de l'eau. Si les deux systèmes contiennent chacun un sel soluble dissociable par l'eau, il s'établira des équilibres régis par la loi des surfaces de séparation. Les réactions exercées entre deux sels à acides forts obéissent à la même loi quand elles sont déterminées par la formation de certains sels doubles, dissociables par l'eau; peu importe d'ailleurs que le nouveau composé soit lui-même soluble ou insoluble.

M. Ditte a démontré la formation d'un sulfate double de plomb et de potasse, dissociable par l'eau, dans la décomposition du sulfate de plomb par les chlorures alcalins. Cette réaction rapportée aux corps anhydres est endothermique; mais l'absorption est assez faible pour être compensée par la chaleur dégagée par le sel double. La réaction est d'ailleurs limitée par la décomposition du sulfate double en présence de l'eau. C'est donc encore le composé dont la formation répond au maximum thermique qui sert de pivot à la décomposition.

BIBLIOGRAPHIE

Barghusen. — Pyrosophia (1698).
Bergmann. — Attractions électives (1775).
Berthelot. — Essai de mécanique chimique.
— Sur la chaleur dégagée dans les réactions chimiques. *Ann. de chim. et de phys.* [4], VI, 292.
— Réactions endothermiques et exothermiques. *Ann. de chim. et de phys.* [4], XVIII, 6.
— Sur les doubles décompositions. *Ann. de chim. et de phys.* [4], XVIII, 15.
— Sur l'état naissant. *Ann. de chim. et de phys.* [4], XVIII, 61.
— Sur les actions de contact. *Ann. de chim. et de phys.* [4], XVIII, 85.
— Sur le partage d'une base entre plusieurs acides dans les dissolutions. *Ann. de chim. et de phys.* [4], XXIX, 456.
— Sur les principes généraux de la thermochimie. *Ann. de chim. et de phys.* [5], IV, 5 et 141.
— Mélanges réfrigérants. *Ann. de chim. et de phys.* [5], IV, 21.
— Sur le principe du travail maximum. *Ann. de chim. et de phys.* [5], 52.
— Sur la chaleur de combinaison rapportée à l'état solide. *Ann. de chim. et de phys.* [5], IV, 74.
— Partage d'un acide entre plusieurs bases dans les dissolutions. *Ann. de chim. et de phys.*
— Sur les affinités relatives et les déplacements réciproques. *Ann. de chim. et de phys.* [5], XV, 185.
— Observations sur le principe du travail maximum. *Ann. de chim. et de phys.* [5], XIV, 433.
— Recherches sur les sels doubles et sur leur rôle dans les dissolutions salines. *Ann. de chim. et de phys.* [5], XXIX, 231.
Berthelot et Jungfleisch. — Sur les lois qui président au partage des sels dans les dissolutions. *Bull. Soc. chim.*, XIII, 303 et 307.
Berthelot et Saint-Martin. — Recherches sur l'état des sels dans les dissolutions. *Ann. de chim. et de phys.* [4], XXVI, 433.
Berthollet. — Statique chimique (1803).
Boerhaave. — Elementa chymiæ (1733).
Davy. — Philosophie chimique (1813).
H. Deville. — Sur l'affinité. *Revue des cours scientifiques* (1867).
Ditte. — Recherches relatives à la décomposition des sels métalliques, et à certaines réactions inverses qui s'accomplissent en présence de l'eau. *Ann. de chim. et de phys.* [5], XIV, 190.
Dulong. — Recherches sur la décomposition mutuelle des sels solubles et des sels insolubles. *Ann. de chim.*, LXXXII, 273.
Dumas. — Philosophie chimique (1836).
— Remarques sur l'affinité chimique. *Comptes rendus*, L, 1150.
Favre et du Queylard. — Recherches sur l'affinité chimique. *Comptes rendus*, LI, 316.
Favre et Silbermann. — Recherches sur les quantités de chaleur dégagées dans les actions chimiques et moléculaires. *Ann. de chim. et de phys.* [3], XXXIV, 357, et XXXVI, 5.
Gay-Lussac. — Considérations sur les forces chimiques. *Ann. de chim. et de phys.* [2], LXX, 407.
Geoffroy. — Table des rapports observés entre différentes substances (1718).
Gladstone. — On circumstances modifying the action of chemical affinity. *Phil. Trans.* (1855), 179.
Hess. — Recherches sur les quantités de chaleur dégagées dans les actions chimiques. *Ann. de chim. et de phys.* [2], LXXIV, 325.
— Recherches thermochimiques. *Ann. de chim. et de phys.* [2], LXXV, 80, et [3], IV, 211 et 290.
Kirwan. — Sur le phlogistique et les acides (1787).
Malaguti. — Exposition de quelques faits relatifs à l'action réciproque des sels solubles. *Ann. de chim. et de phys.* [3], XXXVII, 198.
Persoz. — Sur l'ordre de tendance des oxydes pour les acides et les applications qui en découlent. *Ann. de chim. et de phys.* [2], LVIII, 180.
Raoult. — Application de la méthode de congélation au partage des acides et des bases dans les dissolutions. *Comptes rendus*, XCVI, 560.
Thénard. — Traité de chimie.
Wurtz. — Dictionnaire de chimie pure et appliquée.

CINQUIÈME PARTIE

PRINCIPAUX GENRES DE SELS

CHAPITRE PREMIER

SELS DES ACIDES OXYGÉNÉS DU CHLORE, DU BROME ET DE L'IODE.

§ 1er. — HYPOCHLORITES, CHLORITES, CHLORATES, PERCHLORATES.

HYPOCHLORITES.

Propriétés. — Les hypochlorites ne sont pas connus à l'état solide. A la suite du mémorable travail de Balard, on a longtemps envisagé le composé désigné sous le nom de chlorure de chaux, comme un mélange d'hypochlorite et de chlorure avec excès de chaux. Mais de récents travaux, dont l'analyse ne peut trouver place ici, tendent à démontrer que ce produit est un mélange d'hydrate de chaux non transformé et du corps CaOCl.

Les dissolutions d'hypochlorites alcalins sont instables ; elles se décomposent dès la température ordinaire en chlorure et chlorate avec dégagement d'oxygène. Cette transformation est très rapide à l'ébullition ; elle est exothermique, d'après les déterminations de M. Berthelot. En effet,

$$3(ClO,KO) \textit{ dissous} = ClO^5,KO \textit{ dissous} + 2KCl \text{ dégage} \ldots\ 18^{Cal},0$$

Chauffés en présence de certains peroxydes, tels que ceux de nickel ou de cobalt, les hypochlorites alcalins dégagent de l'oxygène ; on obtient 1 volume de gaz pour 2 volumes de chlore renfermés dans le chlorure de chaux (Fleitmann).

Les acides faibles les décomposent en mettant l'acide hypochloreux en

liberté. L'acide chlorhydrique déplace d'abord l'acide hypochloreux, puis il le décompose en chlore et eau :

$$ClO + HCl = 2Cl + HO.$$

Les hypochlorites possèdent des propriétés oxydantes très marquées, aussi font-ils passer au maximum d'oxydation un certain nombre de sels. Avec les sels de manganèse ils donnent un précipité d'hydrate de peroxyde de manganèse; les sels de cobalt et de nickel sont transformés en sesquioxydes, Co^2O^3 et Ni^2O^3.

Enfin ils décolorent énergiquement les substances organiques.

Préparation. — Les hypochlorites s'obtiennent à l'état de pureté en saturant une dissolution d'acide hypochloreux par les bases hydratées. Cette neutralisation dégage + 9,6 avec les alcalis (Berthelot).

Quant aux produits qui résultent de l'action du chlore sur les lessives alcalines, ils renferment un mélange d'hypochlorites et de chlorures :

$$Cl^2 + 2KO = ClO,KO + KCl.$$

D'après M. Berthelot,

	Cal.
Cl^2 *gaz.* + 2KO *étendue* dégage....	25,41
Cl^2 *gaz.* + NaO (1 éq. = 6 lit.).....	+ 25,31
Cl^2 *gaz.* + BaO (1 éq. = 5lit.,1).....	+ 25,04

Caractères. — On les reconnaît à leurs propriétés oxydantes et au dégagement d'acide hypochloreux sous l'action des acides faibles. Agités avec du mercure métallique, ils le transforment en oxyde jaune (Wolters). Cette réaction permet de doser l'acide hypochloreux en présence du chlore ou des acides chloreux et chlorique.

CHLORITES.

Les chlorites sont peu connus. Millon en a décrit quelques-uns. Ils sont solubles à l'exception des chlorites de plomb et d'argent.

Ils se décomposent sous l'action de la chaleur en chlorate et en chlorure. Les chlorites dissous se décomposent de même à une température inférieure à 100 degrés ; toutefois, d'après Millon, le chlorite de soude paraît plus stable et ne se décompose entièrement que vers 250 degrés.

Les chlorites oxydent rapidement certains sels métalliques tels que ceux de manganèse. On les distingue aisément des hypochlorites par leur propriété de décolorer l'indigo, même en présence d'acide arsénieux.

Millon les préparait en neutralisant les bases par l'acide chlorique ; la combinaison s'opère avec lenteur, elle n'est complète qu'au bout d'une heure, même

avec la potasse. L'évaporation de la liqueur donne toujours lieu à une décomposition partielle du chlorite. M. Berthelot, en cherchant à reproduire le chlorite de baryte, d'après les indications de Millon, n'a obtenu qu'un mélange à équivalents égaux de chlorure et de perchlorate de baryte, avec quelques centièmes seulement de chlorite.

CHLORATES.

Propriétés. — Les chlorates sont très solubles dans l'eau, à l'exception toutefois du chlorate de potasse, dont la solubilité est très faible à froid.

M. Berthelot a déterminé les chaleurs de dissolution d'un certain nombre de chlorates. Il a trouvé :

	Cal.
Chlorate de soude..................	— 5,57
— de potasse.................	— 9,95
— de baryte (anhydre).........	— 3,37
— de baryte (hydraté).........	— 5,74

Le savant chimiste a reconnu que la chaleur de formation des chlorates dissous, à partir de la base et de l'acide en dissolution étendue, est la même que celle des chlorures correspondants. Ainsi l'on a :

	Cal.
KO *étendue* + ClO^6H *étendue* dégage..	+ 13,7
NaO — + ClO^6H —	+ 13,7
BaO — + ClO^6 —	+ 13,8

La formation des chlorates, à partir des éléments, dégage :

$$Cl + O^6 + K = ClO^6K \textit{ solide} \quad ...... \quad + 94,6$$
$$Cl + O^6 + Na = ClO^6Na \quad — \quad .... \quad + 85,4$$

Le fait saillant de l'histoire des chlorates est leur transformation sous l'action de la chaleur.

Les chlorates alcalins se transforment d'abord en perchlorates, puis se réduisent à l'état de chlorures en abandonnant tout leur oxygène. Les chlorates métalliques laissent un résidu d'oxyde et dégagent un mélange de chlore et d'oxygène.

D'après M. Berthelot, la métamorphose des chlorates dissous en chlorures et oxygène gazeux dégage $+ 16^{Cal},8$; cette chaleur est égale à celle qui correspond à la décomposition de l'acide chlorique dissous, par suite de l'identité des chaleurs de neutralisation de l'acide chlorhydrique et de l'acide chlorique. Quant à la chaleur de décomposition des chlorates solides en chlorure et oxygène, elle est d'environ $+ 11^{Cal},0$; « il en résulte que la combustion effectuée au moyen du chlorate de potasse solide dégage par chaque équivalent d'oxygène combiné $1^{Cal},373$ de plus que quand on a recours à l'oxygène libre ».

L'acide chlorhydrique concentré attaque les chlorates avec dégagement de chlore et d'acide hypochlorique ; par l'emploi d'un excès convenable d'hydracide on n'obtient que du chlore : $ClO^5 + 5HCl = 6Cl + 5HO$. L'acide nitrique dégage du chlore et de l'oxygène ; à basse température et en présence d'un réducteur tel que l'acide arsénieux, il se forme de l'acide chloreux. Avec l'acide sulfurique concentré, il y a dégagement de gaz hypochlorique.

Les chlorates possèdent des propriétés oxydantes très marquées ; ils transforment l'iode en iodate, et cette réaction est favorisée par la présence d'une trace d'acide azotique (Millon). Ils se réduisent au contact de l'acide sulfureux, qu'ils changent en acide sulfurique en dégageant $+ 214^{Cal},3$ (nombre relatif au chlorate de baryte, d'après M. Berthelot) :

$$ClO^6Ba + 6SO^2 + 6HO = SO^4Ba + HCl + 5SO^4H.$$

La chaleur de formation de l'acide chlorique, déduite de cette réaction, est $- 12^{Cal},0$. On a donc :

$Cl + O + \text{eau} = ClO$ *étendu* absorbe. — 2,9
$Cl + O + \text{eau} = ClO^5$ *étendu*........ — 12,0

Il y a par suite, comme le fait remarquer M. Berthelot, « une absorption de chaleur croissante, à mesure que la proportion d'oxygène unie à un même poids de chlore s'accroît dans le composé », du moins jusqu'à l'acide chlorique, car la formation de l'acide perchlorique est exothermique.

Cette anomalie se retrouve dans la formation des composés iodés, pour lesquels le maximum de chaleur dégagée ne correspond pas à l'acide le plus oxygéné. De même, le maximum thermique des composés oxygénés de l'azote correspond à la formation du bioxyde.

Préparation. — Les chlorates alcalins s'obtiennent, soit en faisant absorber un excès de chlore par les dissolutions alcalines concentrées, soit par l'ébullition des hypochlorites. Les autres chlorates se préparent par double décomposition à l'aide du chlorate de baryte, obtenu lui-même par la neutralisation d'une solution d'acide chlorique provenant de la précipitation du chlorate de potasse par l'acide hydrofluosificique.

La réaction, à partir du chlore et des alcalis, avec formation de chlorate et de chlorure, dégage :

+ 94,2 avec la potasse,
+ 94,2 avec la soude,
+ 95,0 avec la baryte.

La réaction entre les mêmes éléments, avec production de chlorure et d'oxygène libre :

$$6Cl + 6KO \text{ étendue} = 6KCl \text{ dissous} + O^6,$$

dégage une quantité de chaleur supérieure de $16^{Cal},8$.

Le changement de l'hypochlorite en chlorate

$3(ClO,KO)$ *dissous* $= ClO^5,KO$ *dissous* $+ 2\,KCl$ dégage :
+ 18,0 pour les sels de potasse,
+ 18,3 pour les sels de soude,
+ 19,9 pour les sels de baryte.
(Berthelot.)

Caractères. — Les chlorates solides, chauffés dans un tube fermé à un bout, dégagent de l'oxygène mêlé à des traces de chlore. Le résidu est un chlorure qui précipite les sels d'argent. Projetés sur des charbons ardents, ils fusent comme les azotates.

L'acide sulfurique concentré en dégage du gaz hypochlorique, reconnaissable à sa couleur jaune, à son odeur et à la facilité avec laquelle il détone ; l'expérience doit être faite avec prudence et en n'opérant que sur une petite quantité de matière.

PERCHLORATES.

Propriétés. — Les perchlorates sont généralement très solubles dans l'eau et dans l'alcool ; le sel de potasse est peu soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool.

La dissolution du perchlorate de potasse à 23 degrés, dans 100 fois son poids d'eau, absorbe — 12^{Cal},13.

On a trouvé pour la chaleur de dissolution d'autres perchlorates dans 30 à 60 parties d'eau :

	Cal.
Perchlorate de soude	— 3,50
— de baryte anhydre	— 0,92
— de baryte hydraté	— 4,69
— d'ammoniaque (dans 40 parties d'eau à 20 degrés)	— 6,36

M. Berthelot, à qui l'on doit ces déterminations, fait observer que la chaleur de dissolution du perchlorate de potasse est supérieure, en valeur absolue, à celle du chlorate de potasse (— 9,95), du permanganate de potasse (— 10,2), et du picrate de potasse (— 10,0) ; elle dépasse celle de tous les sels connus.

Les perchlorates sont décomposés par la chaleur en chlorures et oxygène, mais ils résistent mieux que les chlorates. En général, ils présentent une stabilité beaucoup plus grande que les sels des autres acides oxygénés du chlore. En dissolution étendue, ils ne sont pas réduits par les agents les plus puissants ; l'acide perchlorique semble offrir une résistance à la réduction comparable à celle de l'acide sulfurique. Aussi M. Berthelot avait-il tout d'abord supposé que ce composé est exothermique, caractère qui le rapprocherait de l'acide periodique.

L'acide monohydraté ne présente plus une résistance aussi grande à l'action des agents réducteurs que les dissolutions aqueuses de l'acide ou des perchlorates, phénomène qui paraît dû à la chaleur considérable de dissolution de l'acide moonhydraté $+ 20^{Cal},3$. Il enflamme le gaz iodhydrique et attaque l'acide arsénieux avec violence, en produisant un oxychlorure et de l'acide arsénique. L'état final étant mal défini, cette dernière réaction ne peut être utilisée pour les mesures calorimétriques.

MM. Berthelot et Vielle ont cependant réussi à déterminer la chaleur de formation du perchlorate de potasse en mélangeant ce sel avec une matière explosive, telle que le picrate de potasse. On mesurait ensuite la chaleur produite par la combustion du picrate dans l'oxygène libre. « La différence entre les deux quantités de chaleur représente l'excès de la chaleur développée par la réaction de l'oxygène libre sur la chaleur développée par la réaction de l'oxygène combiné. » Cette différence est donc égale à la chaleur absorbée par la décomposition du perchlorate de potasse, d'après l'équation

$$ClO^8K \textit{ solide} = KCl \textit{ solide} + O^8.$$

La différence entre la chaleur de combustion du picrate de potasse brûlé par l'oxygène pur et par le perchlorate de potasse est d'environ $- 7^{Cal},5$. Il en résulte que la décomposition du perchlorate de potasse en chlorure et oxygène absorbe de la chaleur, tandis que le chlorate de potasse dégage $+ 11^{Cal},0$ dans les mêmes circonstances. La formation de chlorure de potassium dégageant $+ 105^{Cal},0$, celle du perchlorate de potasse, à partir des éléments, dégage par suite $+ 112^{Cal},5$.

D'autre part, M. Berthelot a trouvé les nombres suivants pour la chaleur de neutralisation de l'acide perchlorique par diverses bases :

		Cal.
ClO^8H (1 éq. = 6 lit.)	+ NaO (1 éq. = 6 lit.) dégage...	+ 14,25
—	+ 2ᵉ NaO....................	+ 0,07
ClO^8H (1 éq. = 6 lit.)	+ BaO (1 éq. = 6 lit.)..........	+ 14,47
—	+ 2ᵉ BaO....................	+ 0,08
ClO^8H (1 éq. = 6 lit.)	+ AzH^3 (1 éq. = 4 lit.).........	+ 12,90
—	+ AzH^3......................	»

La potasse dégage la même quantité de chaleur que la soude.

On conclut de l'ensemble de ces données expérimentales les chaleurs de formation suivantes :

	Cal.
$Cl + O^8 + H = ClO^8H$ *liquide pur*, dégage..	+ 19,1
$Cl + O^8 + H +$ eau $= ClO^8H$ *étendu*......	+ 39,35
$Cl + O^8 + K = ClO^8K$ *dissous*.............	+ 100,4
$Cl + O^8 + Na = ClO^8Na$ *solide*............	+ 100,2; *diss.* + 96,7
$Cl + O^8 + H^4 + Az = ClO^8H,AzH^3$ *solide*....	+ 79,7

Enfin,

ClO^8K *solide* = KCl *solide* + O^8............	—	7,5
ClO^8Na *solide* = NaCl *solide* + O^8........ ..	—	3,0
ClO^8Ba *solide* = BaCl *solide* + O^8..........	—	1,1

De là cette remarque importante de M. Berthelot, que la transformation des perchlorates en chlorures ne peut devenir explosive, contrairement à ce qui a lieu pour les chlorates. Avec le chlorate d'ammoniaque la réaction est explosive, puisque

ClO^8H,AzH^3 *solide* = Cl + O^4 + Az + 4HO	*liquide* dégage...	+ $58^{Cal},3$
— —	*l'eau gazeuse*....	+ $38^{Cal},3$

Quant à la transformation préliminaire du chlorate de potasse en perchlorate, elle est exothermique. En effet :

$$4\,ClO^6K = 3\,ClO^8K + KCl \text{ dégage} \ldots\ldots\ldots\ldots + 63^{Cal},0.$$

Préparation. — Les perchlorates s'obtiennent par double décomposition, en traitant le perchlorate de baryte par un sulfate. Quant au perchlorate de baryte, on se le procure en saturant une dissolution d'acide perchlorique par l'hydrate de baryte.

Caractères. — Les perchlorates possèdent la propriété de fuser sur les charbons ardents. Chauffés dans un tube fermé à un bout, ils dégagent de l'oxygène, et le résidu, dissous dans l'eau, précipite l'azotate d'argent. Additionnés d'un acide minéral, ils manifestent un pouvoir oxydant énergique. Quand on les chauffe avec l'acide sulfurique, ils dégagent des fumées blanches d'acide perchlorique; ce caractère permet de les distinguer des chlorates, qui, dans les mêmes conditions, dégagent du gaz hypochlorique, d'une couleur jaune et d'une odeur irritante.

§ 2. — SEL DES ACIDES OXYGÉNÉS DU BROME.

HYPOBROMITES.

Balard a découvert que, dans l'action du brome sur les alcalis dissous, il se forme un bromure et un hypobromite :

$$2\,Br + 2\,(KO,HO) = KBr + KO,BrO + 2\,HO.$$

La chaleur dégagée dans cette réaction a été mesurée par MM. Berthelot et Thomsen ; on a :

	Cal.
NaO + Br à + 9° dégage..........	+ 6,0
KO + Br à + 11°.................	+ 5,95
BaO + Br à + 13°................	+ 5,7

M. Berthelot a d'ailleurs montré que la formation de l'hypobromite dégage un peu plus de chaleur que celle du bromate, contrairement à ce qui a lieu pour les chlorates comparés aux hypochlorites. Toutefois la transformation finale du système initial en bromure et oxygène correspond au dégagement de chaleur maximum :

3 Br *gaz.* + 6 KO *étendue*

	Cal.
$= 3(BrO,KO)$ *dissous* + 3 KBr *dissous* dégage.....	+ 57,6
$= BrO^5,KO$ *dissous* + 5 KBr *dissous*.............	+ 54,0
$= 6$ KBr *dissous* + O^6.........................	+ 74,0

Ceci explique pourquoi les dissolutions concentrées de potasse peuvent donner un dégagement d'oxygène, en présence du brome.

Les acides, versés dans les solutions des hypobromites, mettent le brome en liberté. Sous l'action de la chaleur, les hypobromites se transforment en bromures et en bromates :

$$3(KO,BrO) = 2\,KBr + KO,BrO^5.$$

Préparation. — La réaction de Balard est la seule qui donne naissance aux hypobromites. Encore l'action du brome sur les hydrates alcalino-terreux ne fournit-elle que des solutions colorées, dans lesquelles l'existence réelle des hypobromites paraît tout au moins douteuse.

M. Berthelot a remarqué que dans l'action du brome sur la baryte, la coloration ne commence qu'après qu'on a ajouté 1 1/2 équivalent de brome, et que la chaleur dégagée à ce moment est sensiblement la même que celle qui correspond à la réaction d'un seul équivalent de brome.

Caractères. — Les hypobromites possèdent un pouvoir décolorant comparable à celui des hypochlorites.

L'acide carbonique déplace le brome de leurs solutions.

BROMATES.

La plupart des bromates sont peu solubles dans l'eau ; les bromates d'argent, de plomb et de mercure y sont tout à fait insolubles. Quelques bromates sont isomorphes avec les chlorates correspondants. Leur formule générale est :

$$RO,BrO^5.$$

Les solutions d'un certain nombre de bromates ne peuvent être soumises à l'évaporation sans se décomposer.

Les bromates secs se détruisent par la calcination en dégageant de l'oxygène et laissant un résidu de bromure :

$$KBrO^6 = KBr + O^6.$$

Quelquefois ils perdent tout leur brome et une partie de leur oxygène, en se transformant en oxydes. C'est ce qui a lieu notamment pour le bromate de zinc :

$$BrO^5ZnO = Br + O^5 + ZnO.$$

L'acide sulfurique décompose les bromates en brome et oxygène. On ne peut donc préparer l'acide bromhydrique par cette réaction.

L'acide sulfureux les réduit à l'état de bromures. Cette réduction a été utilisée par M. Berthelot pour déterminer la chaleur de formation de l'acide bromique. Il a trouvé que la formation de cet acide, à partir des éléments, absorbe — $21^{Cal},1$ depuis le brome gazeux, et — $24^{Cal},8$, depuis le brome liquide.

Préparation. — Les bromates alcalins se forment dans l'action du brome sur les lessives alcalines concentrées. Le bromate se sépare par suite de sa faible solubilité :

$$6Br + 6(KO,HO) = 5KBr + KO,BrO^5 + 6HO.$$

En faisant passer un courant de chlore dans une solution alcaline contenant un bromure en dissolution, on parvient à transformer intégralement celui-ci en bromate :

$$KBr + 6(KO,HO) + 6Cl = 6KCl^5 + KO,BrO^5 + 6HO.$$

Rappelons enfin que les dissolutions des hypobromites fournissent des bromates quand on les porte à l'ébullition.

Caractères. — Les solutions des bromates précipitent en blanc par le nitrate d'argent ; le précipité de bromate d'argent est soluble dans l'ammoniaque, difficilement soluble dans l'acide azotique.

Elles donnent un précipité blanc avec l'acétate de plomb ; si la liqueur est très étendue, il ne se forme pas de précipité.

Elles précipitent en blanc jaunâtre par le nitrate mercureux.

Les bromates secs fusent sur les charbons ardents, et l'acide sulfurique concentré en dégage des vapeurs rouges et suffocantes de brome.

PERBROMATES.

Les perbromates ont été signalés par MM. Kœsumerer et Muir. D'après ces chimistes, l'action du brome sur l'acide perchlorique en déplacerait le chlore et le transformerait en acide perbromique. Ils ont décrit les perbromates de potasse, d'argent, de baryte et de plomb, isomorphes avec les perchlorates. La solubilité du perbromate de potasse paraît plus grande que celle du perchlorate.

L'existence de ces composés ne paraît pas suffisamment établie.

§ 3. — SELS DES ACIDES OXYGÉNÉS DE L'IODE.

HYPOIODITES

M. Berthelot a observé la formation d'un hypoiodite dans l'action de l'iode sur la potasse étendue. En plaçant le mélange dans un calorimètre, on observe d'abord un abaissement de température de — 0°,3 pour 31 grammes d'iode en présence de 500 centimètres cubes d'une solution renfermant 1/2 équivalent de potasse. Cette première période correspond, d'après M. Berthelot, à la formation d'un hypoiodite :

$$I^2 + 2\,KO \textit{ étendue} = IO,KO \textit{ étendue} + KI \textit{ étendu}.$$

L'absorption de chaleur est supérieure à — $2^{Cal},5$.

Mais bientôt la température remonte, et ce phénomène exothermique est dû à la transformation de l'hypoiodite en iodate.

Ainsi la stabilité du premier acide oxygéné diminue quand on passe du chlore au brome et à l'iode. Elle est en raison inverse des stabilités respectives des chlorates, bromates et iodates.

IODATES.

Il n'existe, d'après les expériences de M. Ditte, qu'un seul hydrate de l'acide iodique, c'est le monohydrate

$$IO^5,HO.$$

Cet acide est monobasique. Il donne naissance à des iodates normaux

$$IO^5,KO.$$

Mais on connaît aussi des iodates acides :

$$(IO^5)^2,HO,KO \quad \text{et} \quad (IO^5)^3,2HO,KO.$$

Ces iodates acides perdent de l'eau au-dessous de 100 degrés, et se transforment en anhydro-iodates :

$$(IO^5)^2KO \quad \text{et} \quad (IO^5)^3KO.$$

Enfin il paraît exister des iodates basiques, comme on le montrera tout à l'heure.

Les iodates alcalins et les iodates de chaux et de magnésie sont solubles. L'iodate de baryte est insoluble ainsi que les iodates métalliques.

Voici, d'après M. Berthelot, les chaleurs de dissolution des iodates de potasse :

	Cal.
IO^6K *cristallisé* (1 partie + 40 parties d'eau) à 12°........	— 6,05
IO^6K (1 éq. = 2 lit.) + son volume d'eau à 13°............	— 0,36
IO^6K (1 éq. = 4 lit.) —	— 0,0
IO^6K,IO^6H *cristallisé* (1 partie + 40 parties d'eau).........	— 11,8

La formation de l'iodate de potasse, dans les liqueurs étendues, au moyen de l'iode et de la potasse, absorbe de la chaleur. Cette absorption est de —$0^{Cal},6$ pour la réaction :

$$6I\ (\textit{sol. ou diss.}) + 6KO\ (1\ \text{éq.} = 4\ \text{lit. ou}\ 3\ \text{lit.}) = 5KI\ \textit{diss.} + IO^6K\ \textit{diss.}$$

Pour l'iodure et l'iodate cristallisés on aurait, au contraire, un dégagement de $+31^{Cal},6$.

La chaleur de neutralisation de l'acide iodique dissous par la potasse étendue est de + 14,3. Cette chaleur est très voisine de celle qui correspond à la formation des azotates dissous. La formation de l'iodate de potasse cristallisé, l'acide et la base solides, dégage $+31^{Cal},5$. Ce nombre est inférieur à celui qui représente la chaleur de formation des azotates solides (+ 41,2) ; mais il est supérieur à celui qui correspond aux sels des acides organiques.

La chaleur de formation de l'iodate acide est de + 3,1.

On a enfin :

	Cal.
I *solide* + O^6 + K = IO^6K *solide*...........	+ 123,9
Avec I *gazeux*..............................	+ 129,3
IO^6K *solide* = KI *solide* + O^6...............	— 44,1
IO^6K *dissous* = KI *dissous* + O^6............	— 43,4

M. Berthelot fait remarquer, à ce propos, que la chaleur de formation de l'iodate depuis les éléments surpasse celles du chlorate (+ 94,6) et du bromate

(+ 87,6). La décomposition de ces composés en sel haloïde et oxygène donne lieu à la comparaison suivante :

		Cal.
$ClO^6K = KCl + O^6$	dégage..........	+ 11,0
$BrO^6K = KBr + O^6$	dégage..........	+ 11,1
$IO^6K = KI + O^6$	absorbe...........	— 44,1

Ainsi la stabilité va croissant du chlorate à l'iodate, tandis qu'elle décroît de l'hypochlorite à l'hypoiodite. Enfin la transformation du système initial $3I^2 + 6KO$ étendue dans le système final 6 KI dissous + O absorberait — $12^{Cal},3$; aussi la réduction s'arrête-t-elle à la formation de l'iodate dissous qui correspond au maximum thermique (+ 31,8), à moins qu'on ne fasse intervenir une énergie étrangère.

Signalons en passant l'existence probable d'iodates de potasse basiques, d'après les chaleurs dégagées par l'addition successive de plusieurs équivalents de potasse à une dissolution d'acide iodique. M. Berthelot a trouvé en effet que :

		Cal.	
IO^6H (1 éq. = 1 lit.) + KO (1 éq. = 1 lit.) à 13°	dégage....	+ 14,30	+ 0,22
IO^6H (1 éq. = 1 lit.) + 2 KO	—	+ 14,52	
IO^6H (1 éq. = 1 lit.) + 4 KO	—	+ 14,86	+ 0,56

L'alcalinité des eaux mères provenant de l'évaporation des solutions d'iodate de potasse, rapprochée de l'acidité des première parties de sel qui cristallise, paraît corroborer les indications du thermomètre.

Préparation. — On connaît plusieurs procédés de préparation des iodates. Nous n'insisterons pas sur la méthode classique, qui consiste à faire agir les alcalis sur l'iode. En voici quelques autres :

Millon a fait connaître un mode de préparation de l'iodate de potasse basé sur le déplacement du chlore par l'iode dans le chlorate de potasse. A une dissolution de chlorate de potasse on ajoute de l'iode et une très petite quantité d'acide azotique. L'addition de ce dernier acide a pour but de mettre en liberté un peu d'acide chlorique que l'iode transforme aussitôt en acide iodique. La réaction ainsi amorcée continue d'elle-même. Quand l'iode a disparu, il reste une dissolution d'iodate de potasse, qu'on peut précipiter par un sel de baryte.

Péan de Saint-Gilles a obtenu l'iodate de potasse en faisant agir le permanganate de potasse sur l'iodure de potassium :

$$KI + 2KOMn^2O^7 + O = KOIO^8 + 2KO + 4MnO^2.$$

Une dissolution alcoolique d'iode se transforme en iodate de chaux quand on y ajoute du chlorure de chaux.

Caractères. — Les iodates se reconnaissent à leur propriété de fuser sur les charbons, à leur transformation en chlorures sous l'action de la chaleur avec dégagement d'oxygène.

On peut achever de les caractériser d'après la décomposition de l'acide iodique libre en présence des agents réducteurs, et notamment de l'acide sulfureux qui en précipite d'abord l'iode et le transforme ensuite en acide iodhydrique. Le bioxyde d'azote précipite également tout l'iode des iodates.

HYPERIODATES.

Ces sels ont été surtout étudiés par Langlois et Rammelsberg.

D'après Langlois, l'acide periodique a pour formule :

$$IO^7,5HO.$$

Les cinq équivalents d'eau de cet acide sont remplaçables en totalité ou en partie par des bases ; en un mot, ce serait un acide pentabasique.

Ce chimiste a décrit des hyperiodates alcalins monobasiques :

$$IO^7,RO,4HO ;$$

des hyperiodates bibasiques de baryte, de strontiane, de magnésie, d'argent :

$$IO^7,2RO,3HO ;$$

un hyperiodate tribasique de plomb :

$$IO^7,3PbO,2HO$$

un hyperiodate tétrabasique de zinc :

$$IO^7,4ZnO,HO ;$$

un hyperiodate pentabasique de plomb :

$$IO^7,5PbO.$$

D'autres idées ont été émises depuis sur la constitution des hyperiodates.

Lautsch a confirmé les résultats de Langlois et il conclut comme ce dernier à la pentatomicité de l'acide hyperiodique.

Fernlunds a étudié les hyperiodates d'argent obtenus par double décompo-

sition et recristallisés. Il a reconnu l'existence de trois sels distincts, ayant respectivement pour composition :

$$AgO,2HO,IO^7$$
$$2AgO,HO,IO^7$$
$$3AgO,IO^7$$

Il en résulte, d'après cet auteur, que l'acide hyperiodique doit être regardé comme tribasique.

Rammelsberg admet l'existence de trois classes d'hyperiodates correspondant aux types suivants :

$$RO,IO^7$$
$$2RO,IO^7$$
$$5RO,IO^7$$

En considérant les periodates du premier type comme les sels normaux, il en résulterait que l'acide hyperiodique peut donner naissance à deux catégories de sels basiques.

Voici, d'après Rammelsberg, les réactions principales des periodates :

Les hyperiodates des métaux monoatomiques sont décomposés par la chaleur en iodure et oxygène. Les hyperiodates de plomb, de cuivre, de cadmium, etc., laissent un résidu d'oxyde mêlé d'iodure. Ceux de magnésie et de nickel donnent de l'oxyde pur. Les hyperiodates de mercure se décomposent en oxygène, iode et mercure. L'hyperiodate d'ammoniaque se décompose brusquement en azote, oxygène, iode et eau. Les periodates alcalins tétrabasiques, calcinés au rouge, se transforment en oxyiodures. A une température inférieure, on obtient le composé $Na^4I^2O^6$; l'alcool enlève de l'iodure de sodium à ce produit, et le résidu traité par l'eau se change en periodate insoluble $2NaO,IO^7$, en même temps qu'il se dissout de la soude et de l'iodate de soude.

D'après Philipp, le chlore transforme les hyperiodates alcalins basiques en hyperiodates monobasiques ; cette réaction est corrélative de la formation d'un chlorate et d'un chlorure :

$$3(2KO,IO^7 + 3Cl = 3(KO,IO^5) + KO,ClO^5 + 2KCl.$$

En présence de l'iode on obtient un iodate et un iodure :

$$2(2KO,IO^7) + I = 3(KO,IO^5) + KI.$$

Préparation. — On peut obtenir l'hyperiodate de soude :

$$IO^7,2NaO,3HO,$$

en faisant passer un courant de chlore dans une dissolution chaude d'iodate de soude contenant un excès d'alcali :

$$IO^5,NaO + 3NaO + 2Cl = 2NaCl + IO^7,2NaO.$$

Ce sel traité par l'acide nitrique donne une dissolution d'acide hyperiodique, qui, en présence du nitrate d'argent ou du nitrate de plomb, peut fournir les hyperiodates de ces métaux.

L'iodate de baryte et les iodates de strontium et de chaux, calcinés au rouge vif, se transforment, d'après Rammelsberg, en hyperiodates.

Caractères. — Les hyperiodates ne se distinguent pas des iodates par des caractères tranchés.

L'acide hyperiodique libre possède les propriétés oxydantes de l'acide iodique. Il précipite les dissolutions de tannin, et le précipité se redissout dans les alcalis qui se colorent en rouge. Cette réaction peut servir à distinguer l'acide hyperiodique de l'acide iodique, ce dernier acide étant sans action sur le tannin.

CHAPITRE II

SELS DES ACIDES OXYGÉNÉS DU SOUFRE, DU SÉLÉNIUM ET DU TELLURE.

§ 1er. — HYPOSULFITES, SULFITES, MÉTASULFITES, HYDROSULFITES.

HYPOSULFITES.

Les hyposulfites alcalins sont très solubles dans l'eau ; les hyposulfites alcalino-terreux présentent une solubilité médiocre, à l'exception de l'hyposulfite de baryte qui est presque insoluble. Les hyposulfites métalliques sont insolubles.

D'après M. Berthelot, la chaleur de dissolution de l'hyposulfite de potasse anhydre est de — $2^{Cal},28$; celle de l'hyposulfate hydraté de — $3^{Cal},0^5$. La formation de ce sel, depuis les éléments, dégage + $137^{Cal},4$. La chaleur de dissolution du sel de soude est de + 0,86.

Les hyposulfites se décomposent sous l'action de la chaleur. Les sels alcalins donnent un sulfate et un polysulfure :

$$4\,S^2O^3K = 3SO^4K + KS^5.$$

Cette décomposition a lieu vers 70 degrés pour le sel de potasse ; aussi est-ce à tort qu'on a cru qu'il se formait en quantité notable dans l'explosion de la poudre ; Noble et Abel en ont constaté la production dans les proportions de 2 à 20 centièmes, mais il provient de l'oxydation du sulfure (Berthelot).

A une température un peu plus haute, mais inférieure à la fusion du verre, le polysulfure est à son tour détruit, avec sublimation de soufre; le phénomène peut alors se représenter par l'équation :

$$4\,S^2O^3K = 3\,SO^4K + KS + S^4.$$

(Berthelot.)

Le sel de soude s'altère déjà vers 400 degrés.

Les hyposulfites alcalino-terreux se comportent d'une façon analogue, mais le résidu contient d'ordinaire du sulfite. Les hyposulfites métalliques se trans-

forment en sulfures, en dégageant de l'acide sulfureux et des vapeurs de soufre ; ils se décomposent d'ailleurs à la température ordinaire en sulfures et en sulfates :

$$S^2O^2AgO + HO = AgS + SO^4H.$$

Les dissolutions de certains sels métalliques, mêlées d'hyposulfite de soude et chauffées sous pression à des températures comprises entre 120 et 150 degrés, donnent, d'après Wolcott Gibbs, des précipités de sulfures ; parmi les métaux dont les sels sont ainsi précipitables, on doit citer le fer, le nickel, le cobalt. Les dissolutions des sels d'alumine sont précipitées à l'ébullition, d'après M. Chancel, par les hyposulfites alcalins ; l'alumine qui se dépose est mêlée à du soufre :

$$3\,SO^3,Al^2O^3 + 3\,S^2O^2NaO = Al^2O^3 + S^3 + 3\,SO^2 + 3\,SO^3NaO.$$

Avec les sels ferriques il se forme d'abord de l'hyposulfite ferrique, puis la liqueur devient laiteuse par suite de la séparation d'une partie du soufre ; finalement, on obtient une dissolution de tétrathionate ferreux.

L'iode, ajouté aux dissolutions d'hyposulfites, les transforme en tétrathionates, avec formation d'iodure :

$$2\,S^2O^2BaO + I = S^4O^5BaO + BaI.$$

Cette formation de tétrathionate a encore lieu quand on verse de l'iodate de potasse dans la dissolution d'un hyposulfite et qu'on y ajoute un acide ; les premières portions d'acide sont neutralisées par une partie de la base qui devient libre.

Les acides décomposent à chaud les hyposulfites avec dégagement d'acide sulfureux et dépôt de soufre.

Les hyposulfites sont détruits par les agents oxydants. Le chlore et les hypochlorites les transforment en sulfates :

$$S^2O^2NaO + 4\,Cl + 5\,HO = 4\,HCl + SO^3NaO + SO^3HO.$$

Cette propriété est utilisée dans l'industrie, où l'on emploie l'hyposulfite de soude, sous le nom d'*antichlore*, pour détruire les dernières traces de chlorure de chaux que peut retenir la pâte de papier au sortir des défileuses.

Les dissolutions des hyposulfites, versées dans un excès de permanganate de potasse additionné de carbonate alcalin, se transforment en sulfates en absorbant 4 équivalents d'oxygène (Péan de Saint-Gilles).

Préparation. — Les hyposulfites se forment dans un grand nombre de réactions dont voici les principales :

1° Ébullition de la dissolution d'un sulfite alcalin en présence d'un excès de soufre :

$$SO^2NaO + S = S^2O^2NaO.$$

2° Digestion d'un lait de chaux avec du soufre. Dans ce cas l'hyposulfite est accompagné d'un pentasulfure.

3° Le pentasulfure formé dans la réaction précédente, par une exposition prolongée à l'air, finit par s'oxyder et se transformer en hyposulfite :

$$CaS^5 + O^3 = S^2O^2CaO + 3S.$$

Ce phénomène s'accomplit sur une vaste échelle dans le traitement des eaux jaunes provenant du lessivage des charrées de soude.

4° Action de l'acide sulfureux sur un sulfure alcalin :

$$2NaS + 3SO^2 = 2S^2O^2NaO + S.$$

5° Action d'un monosulfure sur les trithionates

$$KS + S^3O^5,KO = 2S^2O^2KO$$

ou sur les tétrathionates ; dans ce cas, il y a dépôt de soufre :

$$KS + S^4O^5KO = 2S^2O^2KO + S.$$

6° Action de la potasse sur les pentathionates :

$$2S^5O^5KO + 3KO = 5S^2O^2KO.$$

Caractères. — Les acides y produisent, lentement à froid, rapidement à chaud, un dépôt de soufre, et un dégagement d'acide sulfureux ; cette réaction les différencie des sulfites. En présence du zinc, l'acide chlorhydrique en dégage de l'hydrogène sulfuré.

Le chlorure de baryum et l'azotate d'argent y déterminent un précipité blanc ; l'hyposulfite d'argent se décompose d'ailleurs rapidement en devenant jaune, puis noir (le sulfite d'argent reste blanc et se redissout dans l'ammoniaque ou dans le sulfite alcalin). Le chlorure mercurique donne un précipité blanc qui noircit au bout de quelque temps, à moins qu'on n'ait employé un excès de réactif.

Le perchlorure de fer donne une coloration violette qui disparaît bientôt ; la liqueur décolorée reste opaline par suite de la formation d'un précipité de soufre.

Les solutions des sels d'or sont réduites par les hyposulfites ; il se forme un précipité noir de sulfure.

Rappelons enfin la réduction instantanée des permanganates et des chlorates alcalins.

SULFITES.

L'acide sulfureux est un acide bibasique.

Les sulfites et les bisulfites ont été étudiés par Musprat, Rammelsberg et Marignac. Le sulfite de potasse cristallise avec 2HO, celui de magnésie avec 3HO, enfin celui de soude avec 10HO ou plus généralement avec 7HO. On a cru longtemps à l'existence d'un bisulfite de potasse anhydre S^2O^4,KO; mais M. Berthelot a montré que ce sel constitue un type chimique distinct, aussi différent des sulfites normaux, que les pyrophosphates le sont des orthophosphates (voy. plus loin p. 384).

Les sulfites et les bisulfites alcalins sont solubles dans l'eau; il en est de même des bisulfites alcalino-terreux. Les dissolutions des bisulfites sont neutres, celles des bisulfites alcalins bleuissent le papier de tournesol à la façon des carbonates.

M. Berthelot a mesuré la chaleur de neutralisation de l'acide sulfureux par la potasse. Il a trouvé que

S^2O^4 *dilué* + 2KO *diluée*, à 13° dégage....... $+ 15,9 \times 2$
S^2O^4 *dilué* + KO *diluée*, à 13°.............. $+ 16,6$

on en déduit la chaleur dégagée par le second équivalent de potasse sur le bisulfite formé tout d'abord :

S^2O^4,KO,HO *étendue* + KO *étendue*, dégage....... $+ 15,2$

La formation de l'hydrate de sulfite neutre de potasse, à partir du sel anhydre et de l'eau liquide, dégage +0,17, valeur inférieure à la chaleur de solidification de l'eau; cet hydrate est donc formé avec absorption de — $0^{Cal},56$, depuis l'eau solide.

La formation du sulfite de potasse depuis SO^2 gaz et KO anhydre dégage $+ 53^{Cal},1$. Enfin la chaleur de formation du sel solide à partir des éléments est de $+ 136^{Cal},3$.

L'acide chlorhydrique étendu ne déplace pas complètement l'acide sulfureux des sulfites neutres. Les mesures thermiques indiquent un partage de la base entre les deux acides. Réciproquement, l'acide sulfureux exerce une action décomposante sur le chlorure de potassium (Berthelot).

Chauffés au rouge sombre, dans une atmosphère d'azote, les sulfites neutres alcalins se décomposent en sulfure et en sulfate :

$$4SO^3K = 3SO^4K + KS.$$

L'assertion de Muspratt, d'après laquelle il se formerait en même temps de l'acide sulfureux, est inexacte (Berthelot).

Quand on calcine les sulfites, après les avoir mélangés avec du charbon, on

obtient des sulfures; la réduction peut aller, dans certaines circonstances, jusqu'à la formation d'un oxyde. Ils s'oxydent en se transformant en sulfates quand on les chauffe à l'air ou en présence du chlore. L'iode exerce une action oxydante analogue sur les solutions aqueuses de bisulfite. Ils réduisent les permanganates en solution alcaline en se transformant en sulfates; l'absorption d'oxygène est de 2 équivalents (Péan de Saint-Gilles).

Les dissolutions des sulfites se réduisent en présence du protochlorure d'étain en formant du sulfure d'étain; traitées par l'acide chlorhydrique en présence du zinc, elles donnent de l'acide sulfhydrique; enfin au contact du zinc en tournure elles se transforment rapidement en hydrosulfites (Schutzenberger).

Préparation. — On obtient les bisulfites alcalins en faisant passer à refus l'acide sulfureux dans une dissolution alcaline refroidie. En ajoutant à cette liqueur saturée un volume égal au sien de la solution alcaline primitive, on a le sulfite neutre correspondant.

Caractères. — Traités par les acides étendus, ils dégagent de l'acide sulfureux.

Ils précipitent en blanc les sels de plomb et d'argent. Additionnés de chlorure stanneux, ils donnent bientôt un précipité jaune de bisulfure d'étain. Avec l'acide chlorhydrique et le zinc, ils dégagent de l'hydrogène sulfuré. Mêlés de sulfate de soude et de nitroprussiate de soude, puis additionnés d'acide acétique, ils donnent une coloration pourpre.

On les distingue des hyposulfites parce qu'ils ne se séparent pas de soufre quand on sursature leur dissolution par les acides, ainsi que par le précipité qu'ils donnent avec l'argent, précipité soluble dans l'ammoniaque et dans un excès de sulfite alcalin.

MÉTASULFITES.

MM. Musprat et Mariguac avaient remarqué qu'en saturant à chaud une solution concentrée de carbonate de potasse par l'acide sulfureux, il se sépare un sel qu'ils supposaient être du bisulfite anhydre. Dans un travail récent, M. Berthelot a montré que ce sel, desséché à 120 degrés, répond à la formule S^2O^5K.

Il en a caractérisé la fonction chimique d'après sa chaleur de formation, son aptitude à former des hydrates, et sa décomposition sous l'action de la chaleur.

La formation du bisulfite de soude dégage $+16^{Cal},6$, et sa transformation en sulfite neutre dégage $+15^{Cal},2$. Mais, si avant d'ajouter le second équivalent de potasse on porte la solution à 100 degrés, on trouve que la neutralisation de la liqueur refroidie ne dégage plus que $+12^{Cal},9$.

M. Berthelot en a conclu que le bisulfite change d'état dans ses dissolutions; il se transforme lentement à froid, plus rapidement à chaud, en métasulfite stable, et ce changement correspond à un dégagement de $+2^{Cal},6$.

Une dissolution concentrée de carbonate de potasse, sursaturée d'acide sulfureux à basse température, donne, par l'addition d'alcool, un hydrate qu'on avait

considéré comme le bisulfite normal S^2O^4,KO,HO. Les analyses de M. Berthelot le conduisent à l'envisager comme un hydrate de métasulfite; ce qui confirme cette manière de voir c'est que, chauffé à 120 degrés, il devient anhydre sans perdre son second équivalent d'acide sulfureux.

La chaleur de dissolution du sel anhydre et du sel hydraté est la même (— 5,6 environ).

La chaleur de formation du métasulfite de potasse est égale à $184^{Cal},7$, à partir des éléments. Elle est de $66^{Cal},9$, depuis l'acide sulfureux gazeux et la potasse anhydre, et de $13^{Cal},8$ depuis SO^2 gazeux et SO^3K solide.

Le métasulfite anhydre peut être chauffé sans décomposition à 150 degrés. Au rouge sombre, il dégage de l'acide sulfureux, sans régénérer toutefois de sulfite neutre. Il se transforme intégralement en sulfate de potasse, acide sulfureux et soufre

$$2S^2O^5K = 2SO^4K + SO^2 + S,$$

Tandis que, dans les mêmes conditions, le bisulfite normal se décompose d'après l'équation :

$$S^2O^5K = SO^3K + SO^2.$$

Le volume d'acide sulfureux dégagé dans la décomposition pyrogénée du métasulfite n'est donc que la moitié de celui qui correspond à la destruction du bisulfite. C'est ce que l'expérience vérifie.

Nous terminerons cette étude en reproduisant le tableau comparatif des chaleurs de formation des sels de potasse des principaux acides oxygénés du soufre :

Bisulfure S^2K	+ 53	Sulfure S^2K^2	+ 102,2
....		....	
Hyposulfite S^2O^3K	+ 133,7	....	
....		....	
Métasulfite S^2O^5K	+ 184,6	Sulfite $S^2O^6K^2$	+ 272,6
Hyposulfate S^2O^6K	+ 205,6	....	
Bisulfate (métasulfate) S^2O^7K.	+ 236,6	Sulfate $S^2O^8K^2$	+ 342,2
Persulfate S^2O^8K	»		

M. Berthelot, qui a dressé ce tableau, fait observer qu'il met en relief la proportionnalité entre les chaleurs de formation et le poids de l'oxygène fixé par le soufre. On a, en effet :

O^3 fixé sur S^2K dégage	$3 \times 26,8$
O^2 fixé sur S^2O^3K en formant S^2O^6K	$2 \times 25,5$
O^2 fixé sur S^2O^5K en formant S^2O^7K	2×26
O fixé sur S^2O^5K en formant S^2O^6K	21,1
O^6 fixé sur S^2K^2	$6 \times 28,4$
O^2 fixé sur S^2O^6K	$2 \times 25,2$

HYDROSULFITES.

Propriétés. — Cette classe intéressante de composés a été découverte par M. Schutzenberger.

Ils possèdent des propriétés réductrices remarquables. Leurs dissolutions donnent instantanément à froid avec le sulfate de cuivre un précipité d'hydrure de cuivre; ce précipité est mêlé de cuivre métallique, si on a employé un excès de sulfate. Les hydrosulfites réduisent encore à l'état métallique les sels de plomb, d'argent, de mercure, etc.; ils absorbent rapidement l'oxygène de l'air, décolorent l'indigo et réduisent le permanganate de potasse. Ce sel peut servir à titrer les dissolutions d'hydrosulfites, dont le pouvoir réducteur mesuré par ce procédé est une fois et demie plus grand que celui des sulfites.

Les hydrosulfites sont solubles dans l'eau; l'alcool les précipite de leurs dissolutions aqueuses à l'état cristallisé.

L'acide hydrosulfureux a pour formule SO,HO ou plutôt $(SO)^2,2HO$. C'est un acide bibasique; M. Schutzenberger a décrit des hydrosulfites acides

$$(SO)^2,NaO,HO,$$

et des hydrosulfites basiques

$$(SO)^2,2NaO.$$

Ces derniers absorbent moins facilement l'oxygène de l'air, aussi s'en sert-on de préférence dans les analyses.

M. Berthelot a mesuré la chaleur dégagée quand on fait absorber l'oxygène par les solutions d'hydrosulfite de soude et de zinc; il l'a trouvée égale à + 34 calories par équivalent d'oxygène absorbé.

La formation de l'acide hydrosulfureux, depuis les éléments,

$$S + O + \text{eau} = SO,HO \textit{ étendu}, \text{ dégage } + 8^{Cal},7 - \alpha,$$

α représentant la différence entre les chaleurs de neutralisation de l'acide sulfureux et de l'acide hydrosulfureux par la soude et le zinc, quantité qui est inférieure à 3 calories. On a encore :

	Cal.
$S + H + O^2 + \text{eau} = SO,HO$ *étendu*, dégage.........	+ 43,2
$2(SO,HO)$ *étendu* $= SO^3,HO$ *étendu* + HS *dissous*......	+ 27,4
$2(SO,HO)$ *étendu* $= S^2O^2,HO$ *étendu*..................	+ 20,6

Cette dernière équation rend compte de la stabilité relative des hyposulfites, leur formation correspondant à une perte d'oxygène plus considérable.

Préparation. — M. Schutzenberger prépare l'hydrosulfite de soude en introduisant des copeaux de zinc dans une solution concentrée de bisulfite de

soude, renfermée dans un flacon qu'on bouche hermétiquement. Une partie du zinc se dissout dans la liqueur qui laisse bientôt déposer un sulfite double de zinc et de soude. On verse alors la dissolution dans trois fois son volume d'alcool; il se précipite immédiatement une nouvelle quantité de sulfite double de zinc et de soude. On décante la liqueur claire qui ne tarde pas à donner une abondante cristallisation d'hydrosulfite. La formation de l'hydrosulfite peut s'exprimer par l'équation :

$$3(S^2O^4,NaO,HO) + Zn = 2\,SO^2NaO + 2\,SO^2ZnO + S^2O^2,HO,NaO + HO.$$

On peut encore obtenir l'hydrosulfite de soude par voie électrolytique, en remplaçant l'acide azotique d'un élément de Bunsen par une dissolution de bisulfite de soude. En reliant les deux pôles par un fil extérieur au couple, il se forme un courant; l'oxygène se dégage au pôle positif, et l'hydrogène mis à nu au pôle négatif s'unit au bisulfite pour former de l'hydrosulfite :

$$S^2O^4,NaO,HO + H^2 = (SO)^2NaO,HO + 2\,HO.$$

Caractères. — On reconnaît les hydrosulfites à leur pouvoir décolorant, à leur action réductrice sur le permanganate de potasse, action plus grande d'un tiers que celle des sulfites, enfin au précipité d'hydrure de cuivre qu'ils donnent dans les solutions de sulfate cuivrique.

§ 2. — SULFATES, BISULFATES, PERSULFATES.

SULFATES.

Propriétés. — L'acide sulfurique étant bibasique forme des sulfates neutres

$$S^2O^6,2KO,$$

et des sulfates acides

$$S^2O^6,KO,HO.$$

La plupart des sulfates neutres renferment des proportions variables d'eau de cristallisation; la forme cristalline des hydrates de la série magnésienne peut se rapporter à cinq types définis. On a déjà résumé l'important travail de M. Lecoq de Boisbaudran à ce sujet, dans la troisième partie du présent ouvrage (page 243). Les deux modifications cristallines du sulfate de soude à 10 Aq et à 7Aq ont été également décrites à propos de la sursaturation.

Les sulfates de sesquioxyde peuvent s'unir aux sulfates de potasse ou d'ammoniaque pour donner des aluns.

Vohl et Beste ont décrit un grand nombre de sulfates beaucoup plus complexes.

Enfin, on connaît un grand nombre de sulfates basiques.

Le sulfate de soude perd son eau à la température de 33 degrés, de sorte que le sel qui se précipite des dissolutions à cette température est anhydre. Les sels de la série magnésienne ne se déshydratent qu'incomplètement à la température de 100 degrés; le dernier équivalent d'eau ne s'élimine qu'au-dessus de 200 degrés, circonstance qui avait suggéré à Graham l'idée que ce devait être là de l'eau basique.

La plupart des sulfates possèdent une solubilité notable. Le sulfate d'argent, le sulfate de chaux, le sulfate de strontiane sont peu solubles; le sulfate de plomb est à peu près insoluble dans l'eau pure, mais il se dissout en présence des acides et d'un grand nombre de sels; enfin, le sulfate de baryte est d'une insolubilité presque absolue.

Les sulfates basiques sont généralement insolubles. Les sulfates alcalins et les sulfates de chaux, de magnésie et de manganèse sont neutres. Les sulfates métalliques présentent généralement une réaction acide.

CHALEURS DE DISSOLUTION DES SULFATES (1).

Vers 15 degrés avec 200 H^2O^2 environ.

Formules.	Équivalents.	Chaleur de dissolution.
SO^4K	87,1	— 3,1; — 3,3
SO^4K,SO^4H	136,1	— 3,3
SO^4Na	71	+ 0,4; + 0,2
SO^4Na,SO^4H	120	— 0,8
SO^4Na,HO	80	— 1,0
$SO^4Na,10\,HO$	161	— 9,1; — 9,9; 9,3
SO^4Li	55	+ 3,0
SO^4Am	66	— 1,35; — 1,2 — 1,0; — 1,1
SO^4Am,HO	75	— 2,5
SO^4Ca	68	+ 1,7
$SO^4Ca,2\,HO$	86	— 0,3
SO^4Th	252	— 4,1
SO^4Mg	60	+ 10,2; + 9,4; + 10,1
SO^4Mg,HO	69	+ 6,6; + 5,5
$SO^4Mg,7\,HO$	123	— 2,0; — 1,9
SO^4Mg,SO^4K	147,1	+ 3,5
$SO^4Mg,SO^3K,3\,HO$	174,1	— 2,0
$SO^4Mg,SO^3,6\,HO$	201,1	— 5,1
SO^4Mn	75,7	+ 7,0; + 7,1; + 6,9
SO^4Mn,HO	84,7	+ 3,9; + 4,2
$SO^4Mn,4\,HO$	111,7	+ 0,9
$SO^4Mn,5\,HO$	120,7	— 0,3; — 0,2; — 0,1
SO^4Mn,SO^4Na	146,7	+ 6,5
$SO^4Mn,SO^4Na,2\,HO$	164,7	+ 1,6
$SO^4Mn,SO^4Am,6\,HO$	195,7	— 4,85
SO^4Zn	80,5	+ 9,1; + 9,5; + 9,2
SO^4Zn,HO	89,5	+ 5,3, + 4,8
$SO^4Zn,7\,HO$	143,5	— 2,0; — 2.2; — 2,1
SO^4Zn,SO^4K	167,6	+ 3,7

(1) Ce tableau est extrait de l'*Essai de mécanique chimique*, t. I, p. 533.

Formules.	Équivalents.	Chaleur de dissolution.
$SO^4Zn,SO^4K,6HO$	221,6	— 5,6
$SO^4Zn,SO^4Am,6HO$	200,5	— 5,9
SO^4Zn,SO^4Na	151,5	+ 8,1
$SO^4Zn,SO^4Na,4HO$	187,5	— 0,1
$SO^4Fe,7HO$	139	— 2,3; — 2,2
$SO^4Fe,SO^4Am,6HO$	217,1	— 5,35
$SO^4Fe,SO^4Am,6HO$	196	— 4,9
$SO^4Ni,7HO$	140,5	— 2,1; — 1,9
$SO^4CO,7HO$	140,5	— 1,7; — 1,8
SO^4Cd	104	+ 5,3; + 5,4
SO^4Cu	79	+ 8,1; + 8,2; + 7,9
SO^4Cu,HO	88,7	+ 4,9; + 4,7; 4,6
$SO^4Cu,5HO$	124,7	— 1,45; — 1,12; — 1,4
SO^4Cu,SO^4K	166,8	+ 4,3; + 4,2
$SO^4Cu,SO^4K,6HO$	220,8	— 6,6; — 6,8
$SO^4Cu,SO^4Am,6HO$	199,7	— 5,7; — 5,6
SO^4Ag	156	— 2,2
$3SO^3,Al^2O^3,18HO$	297,4	+ 4,1 ou + 1,4 × 3
$3SO^3,Cr^2O^3,15HO$:	335	+ 3,2 ou + 1,1 × 3
$3SO^3,Al^2O^3 + SOK + 24HO$	474,5	— 10,1; — 9,9
$3SO^3,Al^2O^3 + SO^4K + 10HO$	348,5	+ 12,4
$3SO^3,Al^2O^3 + SO^4Am + 24HO$	453,4	— 9,6
$3SO^3,Cr^2O^3 + SO^4K + 24HO$	498,5	— 11,65
$3SO^3,Cr^2O^3 + SO^4Am + 24HO$	477,4	— 9,9
$3SO^3,Fe^2O^3 + SO^4K + 24HO$	502,5	— 16,0
$3SO^3,Fe^2O^3 + SO^4Am + 24HO$	481,4	— 16,6

Les sulfates métalliques sont décomposés par la chaleur rouge; mais les sulfates alcalins et alcalino-terreux, ainsi que les sulfates de magnésie et de plomb, résistent aux températures des fourneaux. On en concluait naguère encore que les sulfates de cette catégorie sont indécomposables par la chaleur (1).

M. Boussingault a reconnu qu'en ayant recours à l'échauffement intense du bec Bunsen alimenté d'air par une soufflerie ou du chalumeau de Schlœsing, on réussit à décomposer les sulfates alcalino-terreux. A la température de la fusion du fer, tous ces composés perdent la totalité de leur acide au bout d'une demi-heure de chauffe; pour les sulfates de baryte et de strontiane on observe que le poids de la base qui reste dans le creuset est inférieur à celui qui correspond au sulfate employé, ce qui tient à la volatilité de la baryte et de la strontiane.

Le sulfate de plomb se décompose à une température bien inférieure à celle de la fusion du fer. Les sulfates alcalins se volatilisent rapidement au four Schlœsing, et le résidu possède une réaction alcaline, preuve manifeste d'un commencement de dissociation.

D'autre part, M. Baubigny a reconnu que la plupart des sulfates peuvent être chauffés à 440 degrés sans décomposition; dans un grand nombre de cas, il

(1) Gay-Lussac avait reconnu que lorsqu'on calcine le sulfate de magnésie au rouge cerise, il subit toujours une légère décomposition, accusée par les flocons de magnésie qui troublent la solution du sulfate après sa calcination. (*Ann. de chim. et de phys.* (2e sér.), t. XIII, p. 310.)

faut maintenir le sel à cette température pendant plusieurs heures pour parvenir à éliminer les dernières traces d'acide sulfurique en excès. Il en résulte qu'on peut déterminer l'équivalent des métaux en calcinant leurs sulfates dans une nacelle de platine chauffée par la vapeur de soufre, puis élevant la température jusqu'au rouge vif de manière à expulser l'acide sulfurique combiné. Deux pesées exécutées, l'une sur le sulfate au sortir de la bouteille à soufre, et la seconde sur le résidu d'oxyde provenant de la calcination, donnent les éléments du calcul. Les résultats paraissent très satisfaisants.

Les sulfates alcalins et alcalino-terreux, chauffés avec du charbon, se transforment en sulfures en dégageant de l'oxyde de carbone :

$$BaSO^4 + 4C = BaS + 4CO.$$

Quant aux sulfates des métaux terreux, ils ne peuvent donner naissance à un sulfure dans ces conditions, par suite de l'instabilité extrême de ce composé. Aussi n'obtient-on qu'un résidu d'oxyde ; les gaz qui se dégagent pendant la réaction renferment de l'oxyde de carbone et de l'acide sulfureux, quelquefois même de la vapeur de soufre.

L'action du charbon sur les sulfates métalliques a été étudiée par Gay-Lussac.

Il a montré que les produits de la décomposition des sulfates par le carbone varient considérablement avec la température.

Le sulfate de zinc, chauffé au rouge sombre en présence d'un excès de carbone, donne de l'oxyde de zinc et un mélange gazeux contenant deux volumes d'acide sulfureux pour un volume d'acide carbonique. La réaction s'accomplit d'après l'équation :

$$2ZnOSO^3 + C = 2ZnO + CO^2 + 2SO^2.$$

Au rouge cerise, l'oxyde se réduit à son tour en zinc métallique avec dégagement d'oxyde de carbone.

Si l'on porte brusquement le mélange de sulfate de zinc et de charbon au rouge blanc, l'acide sulfureux ne se forme plus qu'au début de l'opération et on recueille de l'oxyde de carbone mêlé d'un peu d'acide carbonique ; le résidu est du sulfure de zinc :

$$ZnOSO^3 + 2C = ZnS + 2CO^2.$$

Les sulfates de fer, de manganèse, de magnésie, se décomposent en présence du charbon en donnant un mélange gazeux d'acide sulfureux et d'acide carbonique et un résidu formé d'oxyde mêlé à du sulfure. Le sulfate de nickel se réduit dans ces conditions à l'état métallique, en dégageant un mélange à volumes égaux d'acide sulfureux et d'acide carbonique. Il en est de même des sulfates d'argent et de mercure.

Le sulfate de plomb donne lieu à trois réactions bien distinctes, suivant les proportions de carbone qu'on y ajoute et la température à laquelle on soumet

le mélange. Chauffé au rouge sombre, en présence d'un excès de carbone, il ne dégage que de l'acide carbonique en laissant un résidu de sulfure.

$$PbOSO^3 + 2C = PbS + 2CO^2.$$

Si l'on mêle un équivalent de sulfate de plomb et un équivalent de carbone, il se forme d'abord un demi-équivalent de sulfure qui réagira ensuite à une température plus haute sur le demi-équivalent de sulfate non décomposé, avec dégagement d'acide sulfureux et réduction de plomb métallique. La réaction finale peut s'écrire :

$$PbOSO^3 + C = Pb + SO^2 + CO^2.$$

Enfin, le mélange d'un équivalent de carbone avec deux équivalents de sulfate de plomb donne de l'oxyde, de l'acide sulfureux et de l'acide carbonique :

$$2PbOSO^3 + C = 2PbO + 2SO^2 + CO^2.$$

Le sulfate de cuivre mêlé de charbon se réduit au rouge sombre à l'état métallique, avec formation d'acide sulfureux et d'acide carbonique à volumes égaux.

$$CuOSO^3 + C = Cu + SO^2 + CO^2.$$

A une température plus haute, le dégagement est tumultueux et l'acide carbonique prédomine dans le mélange gazeux; le résidu contient du soufre. Ce phénomène est dû, d'après Gay-Lussac, à la lenteur de la propagation de la chaleur dans le mélange. Les premières couches se réduisent tout d'abord en cuivre métallique, conformément à l'équation précédente. L'acide sulfureux provenant des couches suivantes, se décompose au contact du cuivre métallique et du charbon fortement chauffés, par suite de la double affinité du soufre pour le cuivre et de l'oxygène pour le carbone; il se forme ainsi de l'acide carbonique, tandis que le cuivre réduit passe à l'état de sulfure ou de sous-sulfure.

L'action de l'hydrogène a été étudiée par Arfwedson. Les sulfates alcalins et alcalino-terreux se réduisent à l'état de sulfures; les sulfates terreux laissent un résidu d'oxyde en dégageant un mélange de vapeur d'eau, d'acide sulfureux et d'hydrogène sulfuré. Les sulfates métalliques proprement dits se transforment en oxysulfures ou en sulfures accompagnés parfois de métal réduit.

Le potassium, le sodium et le magnésium décomposent tous les sulfates au rouge en donnant des sulfures.

Le fer exerce également une action réductrice sur les sulfates alcalins, il se forme du protosulfure de fer, du sesquioxyde de fer et de l'alcali; les sulfates alcalino-terreux se réduisent à l'état de sulfure, et le fer se transforme en sesquioxyde.

Le zinc réduit les sulfates alcalins en sulfures en passant lui-même à l'état d'oxyde. Avec les sulfates alcalino-terreux on obtient les oxydes correspondants et du sulfure de zinc.

D'après M. Boussingault, les sulfates alcalins et alcalino-terreux sont décomposés au rouge par l'acide chlorhydrique gazeux.

On sait d'ailleurs que les acides fixes, tels que l'acide silicique, l'acide borique, l'acide phosphorique, déplacent au rouge l'acide sulfurique de ses combinaisons salines. C'est là un renversement des réactions dont on a déjà cité tant d'exemples dans cet ouvrage; la volatilité de l'acide sulfurique, en s'opposant à la réalisation d'un état d'équilibre stable, rend possible son déplacement total par des acides moins énergiques, conformément à un mécanisme sur lequel on a insisté à diverses reprises.

Bisulfates. — On a vu, dans la troisième partie, les intéressants résultats obtenus par M. Berthelot dans l'étude thermique des bisulfates. Il a montré qu'en ajoutant à 1 équivalent de sulfate neutre de potasse dissous plusieurs équivalents successifs d'acide sulfurique étendu, l'absorption de chaleur tend vers une limite voisine de — $2^{cal},0$. On retombe sur une valeur du même ordre quand on ajoute plusieurs équivalents successifs de sulfate neutre à 1 équivalent d'acide sulfurique étendu. Enfin, l'absorption est d'autant moins considérable que la dilution des liqueurs est plus grande.

Tous ces phénomènes tendent à prouver que le bisulfate de potasse est partiellement dissocié dans ses dissolutions. En réalité, il existe un certain équilibre entre le sel acide, le sel neutre, l'acide libre et l'eau, et cet équilibre est variable suivant les proportions relatives de l'un de ces quatre composants. La proportion du bisulfate augmente progressivement à mesure qu'on ajoute une plus grande quantité d'acide ou de sel neutre.

La décomposition partielle du bisulfate résulte d'ailleurs de ce fait connu depuis longtemps qu'une dissolution saturée à chaud de bisulfate, laisse déposer du sulfate neutre par le refroidissement. L'addition d'une proportion convenable d'acide sulfurique à la dissolution, en donnant plus de stabilité au bisulfate, empêche la séparation du sulfate neutre; mais, ainsi que Graham l'a observé, l'addition d'une grande quantité d'eau détermine toujours la cristallisation du sulfate neutre, quel que soit l'excès d'acide sulfurique ajouté. Cette remarque vient à l'appui des expériences thermiques de M. Berthelot sur l'action décomposante de l'eau.

En fondant le sulfate de potasse neutre avec de l'acide sulfurique, on a obtenu un bisulfate anhydre $KO,2SO^3$. Ce composé dissous dans l'eau produit d'abord un abaissement de température, puis on constate un dégagement de $+0^{cal},58$ dû à l'hydratation du sel anhydre.

Nous n'avons rien à ajouter au sujet des chaleurs de formation du bisulfate de potasse, tant à l'état solide qu'à l'état dissous; les résultats numériques des expériences de M. Berthelot sont consignés dans la troisième partie.

Rappelons, en terminant, que les bisulfates, chauffés au rouge, perdent la moitié de leur acide sulfurique en se transformant en sulfates neutres. Cette propriété est utilisée pour l'attaque de certains minéraux, tels que le fer chromé, qui résistent à l'action de l'acide sulfurique bouillant.

Préparation. — Le procédé le plus général de préparation des sulfates

solubles consiste à neutraliser l'acide sulfurique par les hydrates basiques. Mais il existe un certain nombre d'autres méthodes qui ont reçu d'importantes applications. Ainsi, on obtient en grand le sulfate de soude par l'action de l'acide sulfurique sur le chlorure de sodium, et le bisulfate de soude en décomposant l'azotate de soude par l'acide sulfurique. L'action de cet acide sur les argiles fournit le sulfate d'alumine.

Le sulfate de fer, le sulfate de cuivre s'obtiennent sur une grande échelle par l'oxydation des sulfures correspondants.

Un procédé très usité consiste à traiter le métal par l'acide sulfurique. La réaction a lieu, tantôt à froid avec un acide très dilué, par suite de la substitution du métal à l'hydrogène qui se dégage. Exemple: la préparation des sulfates de fer et de zinc. Tantôt, au contraire, il faut avoir recours à l'acide concentré ou à un hydrate peu avancé. Exemples : le sulfate de cuivre et les sulfates de mercure. Dans ce cas, c'est de l'acide sulfureux qui se dégage. L'équation suivante rend compte de l'attaque du mercure par l'acide à 66 degrés Baumé:

$$Hg + 2\,HSO^4 = 2\,HO + HgSO^4 + SO^2.$$

D'après M. Pickering, l'action de $SO^4H,2HO$ sur le cuivre s'accomplit partiellement d'après le mécanisme de l'équation précédente ; mais il se forme en même temps du sulfure cuivreux, par suite d'une réaction secondaire :

$$5\,Cu + 4\,SO^4H = Cu^2S + 3\,SO^4Cu + 4\,HO$$

Enfin, l'acide sulfurique réagit vers 170 degrés sur le sous-sulfure qu'il transforme en sulfate, en protosulfure et en soufre libre; la dissolution du métal dans l'acide sulfurique est favorisée par la présence de l'acide nitrique.

Les sulfates insolubles se préparent par double décomposition; quant aux bisulfates alcalins, M. Berthelot les obtient à l'état anhydre par l'action de l'acide sulfurique anhydre sur le sulfate de potasse sec. On prépare plus facilement les bisulfates à l'état d'hydrates, en soumettant à l'évaporation une dissolution de sulfate neutre en présence d'un excès d'acide sulfurique.

Caractères. — On reconnaît aisément les sulfates à l'insolubilité dans les acides du précipité blanc qu'ils donnent avec les sels de baryte.

Le précipité obtenu avec les sels de plomb est soluble dans les acides minéraux bouillants et dans certains sels ammoniacaux, notamment le tartrate.

Chauffés sur le charbon avec la soude, les sulfates donnent un hépar dans lequel on reconnaît facilement la présence du soufre.

PERSULFATES.

M. Berthelot, dans son remarquable travail sur l'acide persulfurique, a vu, qu'au contact de l'eau de baryte, cet acide se décompose partiellement avec dégagement d'oxygène et production de sulfate de baryte insoluble, tandis qu'une autre portion donne du persulfate de baryte soluble.

Il est probable que ce sel a pour formule :

$$S^2O^7,BaO,$$

mais son analyse n'a pu être faite, M. Berthelot n'ayant pas réussi à l'isoler à l'état solide. Les dissolutions de persulfate de baryte ne peuvent être conservées ; elles dégagent continuellement de l'oxygène et laissent précipiter du sulfate de baryte.

Si éphémères que soient ces composés, leur existence n'en présente pas moins un intérêt considérable par suite de leurs étroites analogies avec les permanganates, malgré la différence profonde qui existe entre le soufre et le manganèse, surtout si l'on considère leurs premiers termes d'oxydation. « Les propriétés » communes à ce type moléculaire résident donc dans l'association elle-même, » et non dans chacun des éléments qui le constitue envisagés séparément, » contrairement à ce que prétend la théorie de l'atomicité fixe des éléments » (Berthelot).

§ 3. — SÉRIE THIONIQUE.

DITHIONATES OU HYPOSULFATES.

Les hyposulfates ont pour formule générale S^2O^5,RO.

Propriétés. — Ils sont généralement solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool. Ils se dédoublent facilement, sous l'action de la chaleur, en sulfates et acide sulfureux. Les acides leur font subir la même décomposition. Ils décolorent le permanganate de potasse.

Un certain nombre de dithionates sont hémièdres et possèdent le pouvoir rotatoire ; le sens de la rotation du plan de polarisation des rayons est déterminé par la nature de l'hémiédrie (Pape, Bichat).

Préparation. — Le procédé classique de préparation des hyposulfates est dû à Welter et à Gay-Lussac. Quand on fait passer un courant d'acide sulfureux dans de l'eau tenant en suspension du bioxyde de manganèse très divisé, le gaz est absorbé et l'oxyde disparaît. Il s'est formé de l'hyposulfate de manganèse :

$$2SO^2 + MnO^2 = MnO,S^2O^5.$$

Il faut éviter avec soin toute élévation de température qui tendrait à former du sulfate de manganèse. L'hyposulfate de manganèse, traité par le sulfure de baryum, donne de l'hyposulfate de baryte à l'aide duquel on prépare l'acide hyposulfurique dissous. Pour préparer les divers hyposulfates, il n'y a plus qu'à saturer cette dissolution acide par les bases ou les carbonates.

Gélis sature d'acide sulfureux de l'eau tenant en suspension de l'hydrate

ferrique. Il se forme du sulfite ferrique d'un rouge foncé. La liqueur abandonnée à elle-même ne tarde pas à se décolorer, par suite de la transformation du sulfite ferrique en hyposulfate et sulfite ferreux :

$$Fe^2O^3,3SO^2 = FeOSO^2 + S^2O^5FeO.$$

En versant de l'eau de baryte dans cette solution, puis filtrant et évaporant, on obtient facilement de l'hyposulfate de baryte.

On peut encore évaporer une dissolution de sulfite alcalin en présence de sélénium (Rathke et Zchiesche) ou de bioxyde de manganèse (Von Hauer).

Caractères. — On reconnaît les dithionates au dédoublement que leur font subir les acides.

L'acide dithionique libre s'oxyde rapidement sous l'influence du chlore, de l'acide azotique et des permanganates. Il dissout le zinc avec dégagement d'hydrogène en se transformant en acide sulfureux.

TRITHIONATES.

Langlois a obtenu le trithionate de potasse, en abandonnant quelques jours une dissolution concentrée de bisulfite, mêlée avec de la fleur de soufre, dans une étuve chauffée à 80 degrés :

$$3S^2O^6KH + S = 2S^3O^5KO + SO^3K + 3HO.$$

Les trithionates sont solubles. Ils sont peu stables, et se décomposent facilement par la calcination en sulfates, acide sulfureux et soufre libre, d'après l'équation :

$$S^3O^6K = S + SO^2 + SO^4K.$$

Soumis à l'ébullition avec une dissolution de sulfate cuivrique ils donnent du sulfure de cuivre et de l'acide sulfurique (Chancel et Diacon). Le monosulfure de potassium transforme les trithionates en hyposulfites sans dépôt de soufre :

$$S^3O^5,KO + KS = 2(KOS^2O^2).$$

Ils s'oxydent aisément en donnant des sulfates. La potasse n'y détermine pas de précipité de soufre ; elle les transforme à l'ébullition en sulfite et hyposulfite :

$$2(S^3O^5,KO) + 3KO = S^2O^2,KO + 4(SO^2,KO).$$

Préparation. — Indépendamment du procédé de Langlois, il existe un grand nombre de procédés de préparation des trithionates.

Plessy obtient le sel de potasse en faisant passer de l'acide sulfureux dans

une solution concentrée d'hyposulfite additionnée d'alcool, jusqu'à ce que la liqueur se colore en jaune par suite de la formation d'un dépôt de soufre :

$$2(S^2O^2KO) + 3\,SO^2 = 2(S^3O^5,KO) + S.$$

Il est plus simple, d'après Rathke, de mêler des solutions de bisulfite et d'hyposulfite de potasse.

Enfin, Chancel et Diacon versent rapidement une solution de bisulfite de potasse dans une dissolution de monosulfure, puis font passer à refus de l'acide sulfureux dans le mélange :

$$KS + 2(KO,2\,SO^2) + 4\,SO^2 = 3(KO,S^3O^5).$$

Caractères. — D'après Chancel et Diacon, les réactions du sulfate de cuivre et du monosulfure de potassium, signalées plus haut, sont caractéristiques des trithionates.

Le dépôt de soufre qui se forme quand on les chauffe avec les acides sert à les distinguer des hyposulfates.

Signalons enfin l'action des solutions d'acide trithionique sur le nitrate mercureux, avec lequel elles donnent un précipité noir.

TÉTRATHIONATES.

Propriétés. — Les tétrathionates sont solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool; cette insolubilité est mise à profit dans la préparation du tétrathionate de baryte. Ils se décomposent très facilement sous l'action de la chaleur; les tétrathionates alcalins en trithionates avec dépôt de soufre, les sels métalliques en sulfures et sulfates. D'après Chancel et Diacon, le monosulfure donne, avec les tétrathionates, un dépôt de soufre avec formation d'hyposulfite :

$$KO,S^4O^5 + KS = 2(NaO,S^2O^2) + S.$$

Ils ne donnent pas de sulfure de cuivre quand on fait bouillir leurs dissolutions avec du sulfate de cuivre.

Le tétrathionate cuivreux se transforme à l'ébullition en sulfure de cuivre et acide sulfurique :

$$Cu^2O,S^4O^5 = 2\,CuS + 2\,SO^3.$$

Chauffés avec les alcalis en dissolution aqueuse, les tétrathoniates alcalins se dédoublent en sulfite et en hyposulfite :

$$2(KO,S^4O^5) + 3\,KO\ 2(KO,SO^2) + 3\,KO,S^2O^2).$$

Préparation. — Les tétrathionates ont été découverts par Fordos et Gélis. Ayant essayé de remplacer le chlore par l'iode, pour oxyder tout le soufre des

hyposulfites à l'état d'acide sulfurique, ils virent avec surprise que l'iode, ajouté à l'hyposulfate de baryte en suspension dans l'eau, disparaît en même temps que le sel barytique devient soluble; la liqueur renferme alors un mélange d'hyposulfite et d'iodure de baryum.

$$2S^2O^2BaO + I = BaI + S^4O^5BaO.$$

Le tétrathionate ainsi obtenu, étant toujours souillé par quelque dose de trithionate, Kessler recommande de remplacer l'hyposulfite de baryte par le sel de plomb.

Chancel et Diacon ont indiqué deux nouveaux modes de préparation :

Le mélange, en proportions convenables, de dissolutions de sulfate de cuivre et d'hyposulfite de baryte, donne une dissolution de tétrathionate cuivreux pur.

On peut encore obtenir un tétrathionate par l'action de l'acide sulfurique sur le mélange d'un hyposulfite avec le bioxyde correspondant.

L'équation suivante exprime cette réaction dans le cas où l'on opère avec les sels de plomb :

$$2PbOS^2O^2 + PbO^2 + 2SO^3 = PbOS^4O^5 + 2PbOSO^3.$$

Le bioxyde de plomb, chauffé avec une dissolution d'acide pentathionique, la transforme en tétrathionate.

Caractères. — Les réactions caractéristiques des tétrathionates sont, d'après Chancel et Diacon, l'action du monosulfure de potassium, l'absence de formation de sulfure de cuivre quand on les chauffe avec une dissolution de sulfate de cuivre, le précipité jaune produit par le nitrate mercureux.

L'acide libre est décomposé à chaud par l'acide sulfurique avec dégagement d'hydrogène sulfuré. Les dissolutions concentrées se détruisent à l'ébullition en formant de l'acide sulfurique, de l'acide sulfureux et du soufre libre. Chauffé avec la potasse bouillante, cet acide donne du sulfate et de l'hyposulfite de potasse et du sulfure de potassium.

PENTATHIONATES.

L'acide pentathionique a été découvert par Vackenroder, dans l'action réciproque de l'acide sulfhydrique et de l'acide sulfureux en présence de l'eau.

Les pentathionates ont été peu étudiés. Toutefois, on a obtenu à l'état cristallisé les pentathionates de baryte et de potasse. Rammelsberg a déterminé la forme cristalline de ce dernier sel. Ces pentathionates sont très solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool. Ils sont peu stables et se décomposent partiellement pendant l'évaporation. La potasse les transforme en hyposulfites :

$$2S^5O^5 + 5KO = 5(KO,S^2O^2).$$

Préparation. — La réaction qui donne naissance à l'acide pentathionique peut s'écrire :

$$5\,SO^2 + 5\,HS = S^5O^5,HO + 4\,HO + 5\,S.$$

Le liquide filtré est abandonné au contact de carbonate de baryte précipité, puis on le concentre dans le vide.

D'après Fordos et Gélis, l'acide pentathionique prendrait naissance dans la réaction du chlorure de soufre sur les dissolutions d'acide sulfureux.

Chancel et Diacon ont signalé la production d'acide pentathionique, à côté du soufre et de l'acide sulfureux, dans la décomposition des hyposulfites par les acides; en faisant agir l'acide sulfurique dilué sur l'hyposulfite de baryte, on peut même obtenir de l'acide pentathionique pur.

Caractères. — Les réactions suivantes caractérisent les pentathionates et l'acide pentathionique libre (Chancel et Diacon) :

L'acide sulfhydrique y détermine à la longue la formation d'un précipité de soufre.

La potasse y fait naître un précipité immédiat de soufre; cette réaction sert à distinguer l'acide pentathionique de l'acide tétrathionique.

Le bioxyde de plomb transforme intégralement les dissolutions bouillantes d'acide pentathionique en tétrathionate de plomb soluble; il est par suite facile de déceler la présence du plomb dans la liqueur filtrée :

$$4\,S^5O^5 + 5\,PbO^2 = 5\,PbOS^4O^5.$$

Le monosulfure de potassium détermine un précipité de soufre avec formation d'hyposulfite.

§ 4. — SELS DES ACIDES OXYGÉNÉS DU SÉLÉNIUM ET DU TELLURE.

SÉLÉNITES.

Les sélénites neutres ont pour composition :

$$RO,SeO^2.$$

On connaît aussi des bisélénites,

$$RO,2\,SeO^2,$$

et des quadrisélénites.

$$RO,4\,SeO^2.$$

Les sélénites alcalins sont solubles dans l'eau; les autres sélénites neutres

y sont insolubles, mais ils se dissolvent dans les acides. Les sélénites acides sont généralement solubles dans l'eau.

L'hydrogène sulfuré précipite les solutions des sélénites en formant du sulfure de sélénium.

L'acide sulfureux et les sulfites les réduisent, et en précipitent le sélénium à l'état d'une poudre rouge :

$$KO,SeO^2 + 2SO^2 = KO,2SO^3 + Se;$$

la présence d'un acide facilite cette réduction qui se produit de même en présence du zinc métallique.

Calcinés avec du chlorhydrate d'ammoniaque, les sélénites donnent un sublimé de sélénium.

Préparation. — Les sélénites alcalins se préparent en neutralisant l'acide sélénieux par une lessive alcaline. On peut ensuite obtenir les sélénites insolubles par double décomposition. Le sélénite de cuivre insoluble, chauffé avec de l'eau à 200 degrés, cristallise en prismes pareils à ceux de la chalcoménite naturelle (Friedel et Sarrazin).

Caractères. — On reconnaît les sélénites au sublimé de sélénium qui se forme quand on les chauffe en présence de chlorhydrate d'ammoniaque dans un tube fermé à un bout. Le précipité rouge de sélénium produit par l'action de l'acide sulfureux n'est pas moins caractéristique, ainsi que l'odeur de raifort qui se dégage quand on les calcine sur le charbon avec de la soude, à la flamme réductrice du chalumeau.

SÉLÉNIATES.

Propriétés. — Les séléniates neutres

$$KO,SeO^3$$

sont isomorphes avec les sulfates.

Les biséléniates

$$KO,2SeO^3$$

sont isomorphes avec les bisulfates.

D'après Wohlwill, en faisant cristalliser des mélanges de séléniate de cuivre et de séléniate ferreux, en proportions diverses, on obtient des cristaux ayant la composition et la même forme cristalline que ceux qui résultent de l'association des deux sulfates correspondants.

Les séléniates et les biséléniates sont généralement solubles dans l'eau, à l'exception des sels alcalino-terreux et du séléniate de plomb qui sont même

à peu près insolubles à froid dans les acides. C'est là un nouveau trait de ressemblance avec les sulfates.

Les dissolutions de séléniates ne sont réduites ni par l'acide sulfureux, ni par l'hydrogène sulfuré. Chauffées avec l'acide chlorhydrique, elles dégagent du chlore, et l'acide sélénique mis en liberté se réduit à l'état d'acide sélénieux :

$$SeO^3,HO + HCl = SeO^2,HO + HO + Cl.$$

Un mélange intime d'un séléniate sec avec du chlorhydrate d'ammoniaque dégage du sélénium quand on le calcine.

Préparation. — Le séléniate de potasse se forme quand on chauffe du sélénium ou de l'acide sélénieux mêlés à du nitre. Une fois ce sel obtenu, on peut obtenir tous les séléniates insolubles par double décomposition. Le séléniate de plomb, mis en suspension dans de l'eau où l'on fait passer un courant d'hydrogène sulfureux, fournit de l'acide sélénique avec lequel on peut préparer directement tous les séléniates métalliques. En faisant cristalliser des dissolutions contenant un mélange de deux séléniates, on a obtenu une série de séléniates doubles.

Caractères. — Les séléniates se comportent comme les sélénites, quand on les chauffe au chalumeau ou en présence de chlorhydrate d'ammoniaque.

On les distingue de ces derniers par le précipité qu'ils donnent avec les sels de baryte et qui est insoluble à froid dans les acides. On évitera de confondre ce précipité avec le sulfate de baryte, en le chauffant avec de l'acide chlorhydrique en présence d'une petite quantité de sulfate d'indigo ; dans ces conditions le séléniate se transforme en sélénite en dégageant du chlore qui décolore l'indigo.

TELLURITES.

L'acide tellurique est monobasique. Les tellurites neutres ont pour composition :

$$RO,TeO^2.$$

On a aussi obtenu des bitellurites

$$RO,2\,TeO^2$$

et des quadritellurites

$$RO,4\,TeO^2.$$

Les tellurites neutres de potasse et de soude sont solubles dans l'eau. Les bitellurites se dissolvent complètement dans l'eau bouillante. Par refroidis-

sement, il se sépare un quadritellurite moins soluble, et il reste du tellurite neutre dans l'eau mère. L'eau décompose les quadritellurites en acide tellureux et en tellurite neutre ou bitellurite. Les tellurites des autres bases sont insolubles, mais ils se dissolvent dans les acides en donnant une liqueur jaune. Les dissolutions acides des tellurites sont troublées par l'affusion de l'eau qui en sépare un précipité d'acide tellureux; la présence d'un grand excès d'acide s'oppose à cette précipitation.

L'action de l'acide sulfureux sur les dissolutions des tellurites est analogue à celle qu'il exerce sur les sélénites; il se précipite du tellure, et l'acide sulfureux s'empare de l'oxygène de l'acide tellureux pour se transformer en acide sulfurique qui reste uni à la base :

$$KOTeO^2 + 2\,SO^2 = KO,2SO^3 + Te.$$

Calcinés au rouge avec un mélange de charbon et d'alcali, les tellurites donnent un sublimé de tellure.

Préparation. — On obtient les tellurites alcalins par la fusion directe de l'acide tellureux et des carbonates alcalins. Les tellurites insolubles se forment par double décomposition.

Propriétés. — L'acide sulfhydrique ou le sulfhydrate d'ammoniaque donnent avec les tellurites un précipité brun de sulfure de tellure, soluble dans un excès de sulfhydrate d'ammoniaque.

Le précipité noir de tellure qui se forme en présence de l'acide sulfureux ou des sulfites, n'est pas moins caractéristique.

TELLURATES.

L'acide tellurique peut donner naissance à des sels neutres

$$RO,TeO^3,$$

à des bitellurates

$$RO,2TeO^3,$$

et à des quadritellurates

$$RO,4TeO^3.$$

Les tellurates alcalins neutres sont solubles dans l'eau, les tellurates acides sont moins solubles, tous les autres tellurates sont insolubles. Un excès d'alcali précipite les tellurates alcalins de leur dissolution aqueuse.

Quand on soumet à la fusion un bitellurate alcalin, il se colore en jaune et se transforme en quadritellurate peu soluble.

Calcinés au rouge, les tellurates perdent de l'oxygène en se transformant en

tellurites. Chauffés avec la soude et le charbon, ils se réduisent en tellurures alcalins qui se dissolvent dans l'eau en la colorant en rouge foncé.

L'acide chlorhydrique bouillant décompose les tellurates en donnant de l'acide tellureux et du chlore :

$$ROTeO^3 + HCl = ROTeO^2 + HO + Cl.$$

Préparation. — On peut obtenir le tellurate de potasse par l'action d'un courant de chlore sur le tellurite dissous, en présence d'un excès d'alcali. Les bitellurates alcalins se forment par l'union directe de l'acide et de la base, les quadritellurates par la calcination des bitellurates. Quant aux tellurates insolubles, on les obtient par double décomposition.

Propriété. — Les tellurates alcalins précipitent en blanc les dissolutions des sels de baryte. Ce précipité est soluble dans les acides ; on ne peut donc le confondre avec le sulfate ou le séléniate de baryte.

Les tellurates, dissous dans l'acide chlorhydrique et additionné d'un sulfite, se réduisent sous l'action de la chaleur, en formant un précipité noir de tellure.

On peut distinguer les tellurates des tellurites par le dégagement de chlore que donnent les premiers quand on les chauffe avec l'acide chlorhydrique.

CHAPITRE III

SELS DES ACIDES OXYGÉNÉS DE L'AZOTE, DU PHOSPHORE, DE L'ARSENIC ET DE L'ANTIMOINE.

§ 1er. — SELS DES ACIDES OXYGÉNÉS DE L'AZOTE.

AZOTITES.

La composition générale des azotites peut être représentée par la formule :

$$AzO^3,RO.$$

Ils dérivent de l'hydrate inconnu AzO^3,HO, qui possède les caractères d'un acide monobasique.

L'existence d'hydrates supérieurs paraît cependant résulter de la formation d'un certain nombre d'azotates basiques tels que :

$$AzO^3,2\,PbO,HO,$$
$$AzO^3,3\,HgO + 2\,HO.$$

L'acide azoteux n'étant connu qu'à l'état anhydre, il ne faut voir là que des théories ingénieuses qu'il est impossible de soumettre au contrôle de l'expérience.

Les azotites sont généralement solubles dans l'eau. Les azotites alcalins et alcalino-terreux présentent une solubilité notable dans l'alcool.

Ils possèdent des propriétés réductrices énergiques. Ainsi, ils décomposent l'hydrogène sulfuré en donnant de l'ammoniaque et un dépôt de soufre. Ils mettent en liberté l'iode de l'iodure de potassium, réduisent les sels de mercure au minimum à l'état métallique et décolorent l'indigo ainsi que les permanganates en dissolution acide.

Ils colorent en brun les sels de protoxyde de fer, à la façon du bioxyde d'azote.

Les acides les décomposent en dégageant de l'acide azoteux; l'intervention de l'eau modifie profondément cette réaction, l'acide azoteux se transformant alors en acide azotique et bioxyde d'azote :

$$3\,AzO^3 + HO = AzHO^6 + 2\,AzO^2.$$

En faisant passer un courant d'acide sulfureux dans les dissolutions des azotites alcalins, M. Fremy a obtenu une série de composés remarquables qu'il a désigné sous le nom de *sels sulfazotés* et qu'on trouvera décrits plus loin (voy. p. 413).

Préparation. — Les azotites se forment dans un grand nombre de circonstances dont on va rappeler les principales :

1° On peut chauffer au rouge les azotates de potasse de soude ou de baryte. Cette opération ne fournit qu'un produit impur. On s'expose, en effet, soit à laisser de l'azotate indécomposé si la température est trop basse, soit à détruire l'azotite formé si l'on chauffe trop fort.

2° Les vapeurs nitreuses qu'on obtient en réduisant l'acide azotique par l'amidon ou l'acide arsénieux, donnent un mélange d'azotate et d'azotite quand on les reçoit dans une dissolution alcaline :

$$2\,AzO^4 + 2\,KO = AzO^3KO + AzO^5KO.$$

On évapore la liqueur, et on traite le résidu par l'alcool qui dissout l'azotite seulement.

3° Le bioxyde d'azote se fixe avec une vive incandescence sur le bioxyde de baryum légèrement chauffé :

$$AzO^2 + BaO^2 = AzO^3,BaO.$$

4° En chauffant à l'ébullition une dissolution d'azotate neutre de plomb, en présence de lames de plomb, l'azotate se réduit à l'état d'azotite basique $AzO^3,2PbO,HO$. On transforme ce composé en sel neutre par un courant d'acide carbonique, qui précipite l'excès de base.

5° M. Berthelot a vérifié une ancienne observation de Gay-Lussac relative à la formation d'un azotite, quand on mélange du bioxyde d'azote et de l'oxygène en présence d'une solution alcaline concentrée. La seule condition nécessaire est d'absorber le gaz rutilant à mesure qu'il se produit, ce qu'on réalise par une agitation ininterrompue du tube qui renferme le mélange. En faisant arriver dans un récipient de l'ammoniaque, de l'oxygène et du bioxyde d'azote, on voit le vase se tapisser de cristaux d'azotite d'ammoniaque.

6° M. Etard a obtenu récemment les azotites alcalins en fondant un mélange de 1 équivalent d'azotate avec 2 équivalents de sulfite :

$$AzO^6K + 2SO^3K = AzO^4K + 2SO^4K.$$

Le sulfite s'empare donc d'une partie de l'oxygène de l'azotate en se transformant en sulfate.

7° Rappelons enfin que la formation de l'azotite d'ammoniaque accompagne certaines oxydations lentes, telles que celle du fer en présence de l'air humide, etc.

Le gaz ammoniac mélangé d'air donne de l'azotite d'ammoniaque, quand on le fait passer sur de la mousse de platine chauffée à 300 degrés (Kulhmann).

D'après Schœnbein, ce sel se forme encore quand la vapeur d'eau se trouve mêlée à l'air à une certaine température, condition qu'on réalise en laissant tomber de l'eau goutte à goutte dans un creuset de platine légèrement chauffé; la vapeur condensée renferme de l'azotite d'ammoniaque.

Caractères. — On reconnaît les azotites à leurs propriétés réductrices en présence des solutions des iodures et des permanganates rendues préalablement acides. Avec les iodures il y a mise en liberté d'iode qui colore l'amidon en bleu, tandis que les permanganates sont décolorés. Ces deux réactions sont d'une grande sensibilité; elles servent de base à des méthodes volumétriques de dosage de l'acide azoteux.

Dans ces derniers temps, on a signalé un grand nombre de réactions propres à déceler de petites quantités d'azotites. Il ne sera pas sans intérêt d'en signaler quelques-unes :

La diphénylamine en dissolution sulfurique donne une coloration bleu intense avec les azotites et les azotates (E. Kopp).

D'après Griess, l'acide diamidobenzoïque, en présence de l'acide azoteux, donne une coloration jaune d'une grande sensibilité et qui permet de reconnaître la présence de 0,2 milligrammes de AzO^3 dans un litre d'eau. L'auteur a proposé d'employer cette réaction pour le titrage colorimétrique de l'acide azoteux et des azotites.

La métaphylène-diamine possède une sensibilité encore supérieure à celle du réactif précédent. L'acide azoteux la transforme en brun de phénylène (triazoamidobenzol). Preusse et Tiemann ont réussi à titrer les azotites par cette méthode colorimétrique; les résultats sont très exacts à condition d'opérer sur une liqueur incolore.

HYPOAZOTITES.

Schœnbein avait constaté que les azotates alcalins, en solution aqueuse, se réduisent en azotites en présence du sodium ou de l'amalgame de sodium. M. Divers, en étudiant le phénomène de plus près, a vu que l'action ne s'arrête pas à la formation d'un azotite. En ajoutant un excès d'amalgame, et refroidissant pour modérer la réaction, il se dégage du bioxyde d'azote jusqu'à ce que le sodium dissous soit dans le rapport de 4 équivalents pour un équivalent d'azotate alcalin. A ce moment, la dissolution renferme un sel nouveau; après neutralisation par l'acide acétique, elle donne un précipité jaune avec l'azotate d'argent.

C'est à ce produit que M. Divers a donné le nom d'hypoazotite d'argent. Il lui a assigné la formule AzO^2Ag. Le sel d'argent ainsi obtenu est inaltérable à l'air et à la lumière; il est soluble dans l'ammoniaque. Sous l'action de la chaleur, il se décompose en bioxyde d'azote et argent métallique, en même temps qu'il se forme quelque dose d'azotate d'argent :

$$AzO^2Ag = AzO^2 + Ag.$$

La liqueur alcaline primitive, saturée par l'acide acétique, donne un précipité jaunâtre avec l'acétate de plomb. Ce sel de plomb est soluble dans les acides; il est décomposé par les alcalis.

Cette solution alcaline décolore le permanganate de potasse et les dissolutions d'iode. Acidulée avec de l'acide acétique, elle dégage du protoxyde d'azote :

$$AzO^2H = AzO + HO$$

MM. Berthelot et Ogier ont repris l'étude des hypoazotites. D'après leurs analyses d'un produit soigneusement purifié et séché dans le vide, ils ont été conduits à adopter la formule $Az^2O^5Ag^2$ pour l'hypoazotite d'argent. Il dériverait de l'acide hypoazoteux $Az^2O^3,2HO$. L'analyse des gaz dégagés pendant la décomposition du sel sur l'action de la chaleur, prouve qu'elle s'accomplit d'après l'équation :

$$Az^2O^5Ag^2 = AzO^2 + AzO^3 + Ag^2.$$

Quant à l'action de l'acide acétique sur l'hypoazotite d'argent, elle est moins simple que ne le supposait Divers. Le protoxyde est toujours mêlé d'azote, et il reste de l'acide azotique dans la liqueur. Cette réaction peut s'exprimer par l'équation :

$$4(Az^2O^3,HO) = 7\,AzO + AzO^5,HO + 7\,HO.$$

Contrairement aux assertions de Divers, l'iode n'exerce pas d'action sur les hypoazotites ni sur l'acide libre. L'oxydation par le brome peut se traduire par l'équation :

$$Az^2O^5Ag + 7\,HO + 7\,Br = 2\,AzO^6H + 5\,HBr + 2\,AgBr.$$

Enfin, l'oxydation par le permanganate de potasse vient encore confirmer la nouvelle formule de MM. Berthelot et Ogier. Elle s'accomplit, en effet, conformément à l'équation :

$$Az^2O^5Ag^2 + O^3 + HO = AzO + AzO^5,HO + 2\,AgO.$$

La chaleur de formation de l'hypoazotite d'argent, depuis les éléments, est de $-9^{Cal},3$; elle est de $-16^{Cal},3$ depuis l'azote, l'oxygène et l'oxyde d'argent. L'acide hypoazoteux, en s'unissant à l'oxyde d'argent pour former $Az^2O^5Ag^2$, dégage $+22,3$; soit $+11,5$ pour chaque équivalent d'oxyde combiné. La chaleur de formation de l'acide hypoazoteux lui-même est de $-38^{Cal},6$, à partir des éléments; son oxydation à l'état d'acide azotique dégage $9^{Cal},6$ par équivalent d'oxygène fixé ($+67^{Cal},2$ en tout), et sa transformation en acide azoteux dégage $+10,1$ par équivalent d'oxygène. Son oxydation par le permanganate dégage $+42,3$. Enfin, le dédoublement de l'acide en $AzO + AzO^2$ dégagerait $+6,4$.

La décomposition du sel d'argent par les chlorures alcalins dissous permet

d'évaluer la chaleur de neutralisation de l'acide hypoazoteux par les alcalis. MM. Berthelot et Ogier ont trouvé en effet que :

$Az^2O^5Ag^2$ + 2KCl *étendu*, vers 14°, dégage...... + 5Cal,50

d'où on conclut pour la chaleur de neutralisation de l'acide par la potasse :

Az^2O^3 *étendu* + 2KO *étendue*, vers 14°, dégage..... 2 × 5Cal,35

Ainsi, la neutralisation de la potasse par les acides azotique, azoteux, hypoazoteux, dégage respectivement :

+ 13Cal,8; + 10Cal,6; + 5Cal,4.

Tandis que l'oxyde d'argent, en s'unissant à ces mêmes acides, dégage des quantités de chaleur presque égales entre elles :

+ 10Cal,7; + 12Cal,1; + 11Cal,1.

Caractères. — On reconnaît les hypoazotites au précipité jaune, inaltérable à la lumière, soluble dans l'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque, qu'ils donnent avec l'azotate d'argent, et au dégagement de protoxyde d'azote qu'ils fournissent quand on les chauffe en présence d'un acide.

Voici, d'après M. Divers, quelques autres caractères de la dissolution provenant de l'action de l'amalgame de sodium sur un azotate alcalin, puis neutralisée par l'acide acétique :

Cette solution précipite en blanc le chlorure mercurique, et en gris l'azotate mercureux. Elle donne un précipité vert-olive avec le sulfate de cuivre. Elle précipite en blanc les chlorures de zinc et de manganèse et l'alun. Le chlorure ferrique y produit un précipité rouge brun, le sulfate ferreux un précipité blanc devenant vert foncé. La formation de ces deux précipités est accompagnée d'un dégagement gazeux.

AZOTATES.

Basicité. — L'acide azotique se comporte comme un acide monobasique. Un équivalent de cet acide n'exige en effet qu'un équivalent de soude ou de potasse pour former des sels alcalins neutres.

L'acide monohydraté peut donc être assimilé à l'acide métaphosphorique, d'après sa capacité de saturation. On ne connaît pas l'acide azotique trihydraté correspondant à l'acide orthophosphorique, mais on se propose de montrer qu'un certain nombre d'azotates basiques peuvent être assimilés à des sels neutres d'un tel acide.

Graham avait émis l'hypothèse que ces sels basiques dérivent de l'acide

quadrihydraté. Il basait cette manière de voir sur la composition du sous-nitrate de cuivre :

$$AzO^5,3\,CuO,HO,$$

et sur celle du sel neutre desséché auquel il attribuait, d'après ses analyses, la formule :

$$AzO^5,CuO,3\,HO.$$

Pour le savant anglais « dans les sous-sels, les 3 équivalents d'oxyde de cuivre remplacent les équivalents d'eau de constitution (et non basique) contenus dans le nitrate neutre desséché » (1).

Gerhardt admet pour le sous-nitrate cuivrique et le nitrate cristallisé la composition :

$$AzO^5,4\,CuO,3\,HO.$$
$$AzO^5,CuO,4\,HO.$$

Ces deux sels ne peuvent perdre leur eau sans se décomposer. Les autres nitrates de la série magnésienne sont dans le même cas. Gerhardt en conclut « que l'eau de ces nitrates est inhérente à leur constitution et en fait un type différent des autres nitrates ». Et il ajoute : « Ce type serait tribasique et correspondrait aux phosphates ordinaires, tandis que les nitrates anhydres et unibasiques seraient les analogues des métaphosphates. Une circonstance viendrait à l'appui de cette manière de voir : c'est que les nitrates neutres de la série magnésienne sont acides au papier de tournesol, et représenteraient donc fort bien les sels acides d'un type tribasique : $AzO^5,RO,2\,HO$. Enfin, il existe aussi une différence notable entre les nitrates anhydres (qu'on pourrait appeler métanitrates) et les nitrates magnésiens, sous le rapport de la manière dont ils se comportent quand on les chauffe : les premiers commencent par dégager de l'oxygène et se convertir en nitrites; les seconds émettent de l'acide nitrique pur et se convertissent en sous-nitrates. Voilà certainement des différences bien plus tranchées que celles qui distinguent les métaphosphates des phosphates ordinaires ».

On peut encore invoquer à l'appui de cette opinion la composition de quelques nitrates de mercure.

Le turbith nitreux (azotate mercurieux basique) a pour composition :

$$AzO^5,2\,Hg^2O,HO$$

C'est un orthoazotate bibasique correspondant aux orthophosphates à 2 équivalents de base. Il en est de même de l'azotate mercurique :

$$AzO^5,2\,HgO,HO.$$

(1) *Elements of Chemistry*, p. 169 (1842).

Ce sel décomposé par l'eau, se transforme en

$$AzO^5,3HgO,$$

dont la composition représente un orthoazotate neutre, comparable aux orthophosphates tribasiques.

Le sous-nitrate de plomb, obtenu en faisant bouillir une dissolution de nitrate neutre avec de la litharge, a pour formule

$$AzO^5,2PbO,HO.$$

il appartient au même type que le phosphate neutre de soude. La calcination, le déshydrate en le transformant en un composé comparable au pyrophosphate sodique.

Enfin l'azotate basique de bismuth

$$AzO^5,BiO^3 + 2HO,$$

représente un azotate normal pareil aux orthophosphates saturés.

Propriétés physiques. — Les azotates alcalins sont fusibles : le sel de potasse vers 338 degrés, le sel de soude vers 313 degrés, le sel ammoniacal vers 152 degrés.

On constate un abaissement considérable du point de fusion quand on mélange des poids équivalents d'azotates de soude et de potasse. D'après M. Maumené, si dans un tel mélange on introduit un poids d'azotate d'ammoniaque égal à celui des deux autres, la masse ne se solidifie plus qu'à 136 degrés ; avec une proportion double l'abaissement du point de solidification est encore plus considérable (122 degrés). Le mélange à poids égaux d'azotate de soude et d'ammoniaque ne se prend en masse qu'à 114 degrés ; l'addition d'azotate de manganèse en abaisse encore le point de solidification jusque vers 76 degrés. Les azotates de baryte et de strontiane peuvent être fondus sans décomposition quand on les mêle avec leur poids du mélange des azotates de potasse et de soude. L'azotate de plomb fondu avec l'azotate de soude à poids égaux se solidifie vers 282 degrés.

Les azotates sont solubles dans l'eau ; les azotates de bismuth et de mercure, soumis à l'action de ce dissolvant, se dédoublent en sel basique insoluble et en sel neutre qui se dissout à la faveur de l'acide azotique devenu libre (p. 224). La plupart des azotates sont insolubles dans l'alcool ; les azotates de chaux et de magnésie, d'urane et d'argent, s'y dissolvent en proportions notables. Le tableau suivant fait connaître les chaleurs de dissolution des principaux azotates :

CHALEURS DE DISSOLUTION DES AZOTATES.

Formules.	Équivalents.	Chaleur de dissolution.
AzO^6K	101,1	— 8,3; — 8,5; — 8,35
AzO^6Na	85	— 4,7; — 4,8; — 5,0
AzO^6Li	70	+ 0,3
AzO^6Th	266	— 10,0
AzO^6Am	80	— 6,2; — 6,3
AzO^6Ca	82	+ 2,0
$AzO^6Ca + 4HO$	118	— 3,8; — 3,6; — 4,0
AzO^6Sr	105,8	— 2,5; — 2,4; — 2,3
$AzO^6Sr,5HO$	150,8	— 6,5; — 6,4; — 6,1
AzO^6Ba	130,5	— 4,6; — 4,7
AzO^6Fe (peroxyde) + 6HO	134,7	— 3,0
AzO^6Pb	165	— 4,1; — 3,8
AzO^6,Ag	170	— 5,7; — 5,4
$AzO^6Mg,6HO$	110	— 2,1
$AzO^6Zn,6HO$	148,8	— 2,9
AzO^6Cd,HO	127	+ 2,2
$AzO^6Cd,4HO$	154	— 2,5
$AzO^6Co,6HO$	145,5	— 2,5
$AzO^6Ni,6HO$	145,5	— 3,8
$AzO^6Cu,6HO$	147,6	— 5,4

On admettait naguère encore que l'eau dissout d'autant moins les azotates qu'elle renferme une plus grande quantité d'acide azotique, et que ces sels sont insolubles dans l'acide monohydraté.

M. Ditte a reconnu que les azotates métalliques peuvent se ranger en trois catégories, d'après l'action qu'exerce sur eux l'acide azotique fumant :

1° Un certain nombre d'azotates s'y dissolvent abondamment en formant des sels acides. Tels sont les composés suivants obtenus par M. Ditte :

$AzO^5KO,2(AzO^5,HO)$,
$AzO^5AzH^4O,2(AzO^5,HO)$,
$AzO^5AzH^4O,(AzO^5,HO)$,
$AzO^5TlO,3(AzO^5,HO)$,
$2AzO^5RbO,5(AzO^5,HO)$.

2° Une autre série comprend les azotates qui se dissolvent faiblement dans l'acide azotique fumant, après déshydratation, et dont la solubilité augmente avec la température. Ces dissolutions acides laissent déposer, par le refroidissement, des azotates moins hydratés que ceux qui cristallisent au sein de l'eau. Voici la composition de ces nouveaux hydrates :

$AzO^5MgO,2HO$,
$AzO^5MgO,3HO$,
AzO^5MnO,HO ou $2HO$,
$2(AzO^5MnO),5HO$,
$2(AzO^5ZnO),3HO$,
$Al^2O^3,3AzO^5,4HO$,
$AzO^5U^2O^3,3HO$,
$AzO^5CuO,3HO$.

3° Les azotates des autres métaux sont insolubles dans l'acide azotique monohydraté. De ce nombre se trouve l'azotate de soude. Cette différence n'est d'ailleurs pas la seule qui sépare la soude et la potasse dont les propriétés sont sur tant de points opposées.

Propriétés chimiques. — Les nombres relatifs à la chaleur de formation des principaux azotates solides et dissous sont consignés dans les tableaux des pages 211 et 299. Il n'y a lieu de présenter à ce sujet aucune observation nouvelle.

L'action de la chaleur sur les azotates donne lieu à plusieurs remarques intéressantes :

Les azotates alcalins se transforment d'abord en azotites, en dégageant de l'oxygène, de l'azote et une petite quantité de vapeurs nitreuses provenant d'une réaction secondaire. L'action d'une température plus élevée détruit l'azotite, en laissant un résidu d'alcali et en dégageant de l'oxygène, de l'azote, de l'acide hypoazotique, gaz qui proviennent de la décomposition pyrogénée de l'acide azoteux. La réduction de l'azotate en alcali caustique est beaucoup facilitée par la présence du bioxyde de manganèse, ou mieux du cuivre métallique qui s'oxyde aux dépens de l'acide (Wœhler).

Les azotates alcalino-terreux, chauffés au rouge, donnent un oxyde et de l'acide hypoazotique ; c'est sur cette propriété qu'est basée la méthode de préparation de la baryte caustique. L'azotate de protoxyde de manganèse laisse, par une faible calcination, un résidu de bioxyde dû à la stabilité relative de ce composé. Les azotates des métaux dont les oxydes sont décomposables par la chaleur donnent un métal ; c'est ce qui a lieu pour l'azotate d'argent.

Examinons maintenant l'action des azotates sur les métalloïdes oxydables et sur les métaux :

Chauffés avec le soufre, les azotates alcalins donnent un dégagement de bioxyde d'azote en se transformant en sulfates, quand on a mélangé le sel et le métalloïde en proportions équivalentes :

$$NaO,AzO^5 + S = NaO,SO^3 + AzO^2.$$

Un mélange de 2 équivalents de soufre avec 1 équivalent d'azotate alcalin donne un dégagement d'azote et d'acide sulfureux :

$$NaO,AzO^5 + 2S = NaO,SO^3 + Az + SO^2.$$

En doublant encore la proportion de soufre, on obtient la réduction du sulfate en sulfure.

Le phosphore chauffé avec les azotates les transforme en phosphates ; mais c'est là une expérience dangereuse.

Le charbon s'oxyde énergiquement au contact des azotates ; aussi ceux-ci projetés sur les charbons ardents produisent-ils une vive incandescence, accompagnée d'un frémissement occasionné par un brusque dégagement de gaz, ils *fusent* comme on dit. Cette réaction donne naissance à un carbonate ou à un

oxyde; le gaz qui s'échappe est de l'acide carbonique ou de l'oxyde de carbone, selon les proportions relatives de l'azotate et du charbon.

L'action des azotates sur un mélange de soufre et de charbon donne lieu à une réaction explosive. Les propriétés de ce mélange ont reçu depuis longtemps une application bien connue dans la fabrication des poudres détonantes.

Les azotates agissent comme oxydants sur un grand nombre de métaux et d'oxydes métalliques. Il serait fastidieux d'énumérer les diverses circonstances où cette action est utilisée dans les laboratoires ou dans l'industrie.

L'acide azotique est entièrement déplacé de ses combinaisons avec les bases par les acides fixes, sous l'action de la chaleur, sa volatilité l'éliminant à chaque instant du champ de l'action chimique.

L'alun, le sulfate d'alumine, l'argile, chauffés avec les azotates, en dégagent l'acide azotique; c'est par ce procédé que les alchimistes obtenaient l'*eau forte*.

Préparation. — Les azotates se préparent en dissolvant les bases ou les métaux dans l'acide azotique.

Caractères. — Les azotates dissous, chauffés avec de l'acide sulfurique et de la tournure de cuivre, dégagent des vapeurs rutilantes.

En présence de l'acide sulfurique et du sulfate ferreux, ils donnent une coloration brune, due à la combinaison du sel de fer avec le bioxyde d'azote provenant de la réduction de l'acide. Pour caractériser un nitrate d'après cette réaction, on place un cristal de sulfate ferreux dans un verre à pied contenant un peu d'acide sulfurique, puis on verse avec précaution la solution d'azotate, en ayant soin d'éviter le mélange des deux couches; le cristal se recouvre bientôt d'un nuage brun.

Chauffés avec du chlorure ferreux et de l'acide chlorhydrique, les azotates donnent un dégagement de bioxyde d'azote, tandis que le chlorure ferreux passe à l'état de chlorure ferrique :

$$AzO^6Na + 6FeCl + 4HCl = NaCl + 4HO + 3Fe^2Cl^3 + AzO^2.$$

La mesure volumétrique du bioxyde d'azote dégagé fournit une méthode rigoureuse du dosage des azotates (Schlœsing).

Voici quelques réactions colorées des azotates :

La dissolution d'azotate, traitée par l'acide sulfurique concentré en présence d'une faible quantité de brucine, donne une coloration rose très sensible.

La narcotine se colore en rouge dans les mêmes conditions.

Une dissolution d'acide phénique dans l'acide sulfurique colore en brun les azotates en formant un dérivé nitré; l'addition d'ammoniaque fait passer cette teinte au jaune.

Le sulfate d'aniline donne au contact des azotates des stries roses.

On peut encore réduire l'azotate en azotite, soit par l'addition de zinc et d'acide sulfurique à sa dissolution, soit en évaporant celle-ci à sec et maintenant le résidu en fusion pendant quelque temps. La réduction terminée, on

reconnait l'azotite formé par le permanganate de potasse ou par l'iodure de potassium amidonné.

La décoloration du sulfate d'indigo, en présence de l'acide sulfurique, est caractéristique des azotates. Cette réaction devient encore plus sensible par l'addition d'acide chlorhydrique au mélange.

Enfin, l'addition d'un azotate à une dissolution de ferrocyanure acidulée par de l'acide chlorhydrique, donne naissance à un nitroprussiate qui colore les sulfures alcalins en violet intense.

NITROSULFATES.

Propriétés. — On a décrit les nitrosulfates de potasse et d'ammoniaque. Ces corps sont d'une grande instabilité. Les actions les plus faibles déterminent leur dédoublement en protoxyde d'azote et en sulfates ; la mousse de platine, l'argent métallique, le charbon, etc., y déterminent une vive effervescence due au dégagement de protoxyde d'azote. Les nitrosulfates se décomposent spontanément à la température ordinaire ; le moindre échauffement accélère beaucoup leur destruction d'après l'équation :

$$KO,SO^2,AzO^2 = KOSO^3 + AzO.$$

Les acides dédoublent les nitrosulfates en protoxyde d'azote et acide sulfurique, ou en bioxyde d'azote et acide sulfureux.

Préparation. — Les nitrosulfates s'obtiennent en faisant passer un courant de bioxyde d'azote dans les solutions de sulfite de potasse ou d'ammoniaque, additionnées d'un grand excès de base alcaline et refroidies à — 10 ou — 20 degrés. Au bout de quelques heures, il se dépose des cristaux de nitrosulfate. L'addition d'un excès de base au sulfite a pour but de donner plus de stabilité au sel qui se forme.

On a vainement cherché à préparer les nitrosulfates alcalino-terreux ou métalliques par double décomposition à l'aide du sel de potasse ; celui-ci se décompose aussitôt en se transformant en sulfate, avec dégagement de protoxyde d'azote.

SELS SULFAZOTÉS.

En faisant passer un courant d'acide sulfureux dans une dissolution concentrée d'azotite de potasse, il se forme une série de sels dont la composition varie progressivement avec la proportion d'acide sulfureux absorbée par la liqueur. On peut obtenir ainsi successivement les composés suivants :

Sulfazite de potasse..................	$(KO)^3,S^3AzH^3O^{12}$
Sulfazate de potasse..................	$(KO)^3,S^4AzH^3O^{14}$
Sulfazotate de potasse basique........	$(KO)^3,S^5AzH^3O^{16}$
Sulfazotate de potasse neutre.........	$(KO)^2,S^5AzHO^{16},2HO$
Sulfammonate de potasse............	$(KO)^4,S^8AzH^3O^{22},3HO.$

L'action de l'oxyde d'argent sur le sulfazotate basique de potasse donne du métasulfazilate de potasse $(KO)^3,S^6AzH^3O^{20}$ et du sulfazilate de potasse $(KO)^2,S^4AzHO^{12}$.

L'action de l'eau sur le sulfazotate neutre de potasse donne naissance au sulfazidate de potasse $KO,S^2AzH^3O^7$.

Enfin, le sulfammonate de potasse donne successivement, sous l'action de l'eau, du bisulfate de potasse et les deux sels suivants :

Le métasulfamidate de potasse........	$(KO)^3,S^6AzH^3O^{16}$
Le sulfamidate de potasse............	$(KO)^2,S^4AzH^3O^{10}$.

Tous les sels sulfazotés à base de potasse forment des cristaux remarquables par leurs dimensions et leur éclat. Ils donnent un précipité dans les sels de baryte, et sont sans action sur les sels de strontiane. Un grand nombre d'entre eux se décomposent spontanément en donnant des sulfates et des sulfites, et des sels ammoniacaux. Ils ne sont stables qu'en présence d'un excès de base alcaline.

Quant aux acides libres, ils sont tellement instables qu'on n'a réussi à isoler que l'acide sulfazidique. Leurs solutions se décomposent par une légère élévation de température, en acide sulfurique et en ammoniaque ; il se dégage en même temps de l'oxygène ou de l'acide sulfureux. M. Fremy, à qui est due la découverte de ces corps si remarquables, fait observer, à ce sujet, que ce dédoublement s'explique par leur constitution même. On peut, en effet, représenter leur composition par de l'ammoniaque et de l'acide sulfurique unis à un excès d'oxygène, ou par de l'ammoniaque, de l'acide sulfurique et de l'acide sulfureux.

§ 2. — SELS DES ACIDES OXYGÉNÉS DU PHOSPHORE.

HYPOPHOSPHITES.

Propriétés. — C'est à Dulong et à Henri Rose qu'on doit les premiers travaux sur ces composés. Dulong admettait la formule P^2O^3 pour l'acide hypophosphoreux ; H. Rose adopta PO. Plus tard Wurtz, en modifiant les procédés d'analyse de ses devanciers, montra que les hypophosphites renferment deux équivalents d'eau qu'on ne peut en séparer sans les détruire ; cette eau n'est pas de l'eau basique puisqu'elle n'est pas remplaçable par des oxydes métalliques et que les hypophosphites monobasiques sont saturés : c'est de l'eau de constitution.

L'hypothèse de Rose, qui envisageait les hypophosphites comme dérivant des phosphates, par substitution de l'hydrogène phosphoré à un équivalent de base, n'a pu résister à un examen approfondi.

Wurtz a décrit les principaux hypophosphites. Ce sont des composés bien définis, et affectant généralement des formes cristallines très régulières. Ils se

distinguent des phosphites par leur grande solubilité dans l'eau et dans l'alcool faible. Les hypophosphites alcalins sont déliquescents.

Les hypophosphites de potasse, d'ammoniaque, de strontiane, de chaux, de cuivre et de plomb, sont anhydres. Les sels de baryte, de manganèse et de zinc contiennent un équivalent d'eau; le sel de chrome cristallise avec 4HO, celui de magnésie avec 5HO; les hypophosphites de fer, de nickel, de cobalt et de zinc (variété octaédrique), cristallisent avec 6HO.

On a admis, depuis les travaux de Rose, que les hypophosphites se décomposent, sous l'action de la chaleur, en hypophosphates avec dégagement d'hydrogène phosphoré.

D'après Rammelsberg, la décomposition des hypophosphates présente deux cas bien distincts : 1° Le produit est un mélange de pyrophosphate et de métaphosphate soluble dans l'eau en laissant un faible résidu de phosphate; le rapport entre le pyrophosphate et le métaphosphate est d'ailleurs variable, il est de 1 à 2 pour l'hypophosphite d'ammoniaque, de 2 à 1 pour les sels de Mg, Zn, Mn, de 3 à 1 pour les sels de Sr, Ca, Ce, Cd, de 4 à 4 pour le sel de plomb, et de 6 à 1 pour le sel de baryte. — 2° Le résidu est un mélange de métaphosphate et de phosphure, quand on calcine les hypophosphites de cobalt et de nickel. Enfin, le phosphate d'urane laisse un résidu de métaphosphate, de pyrophosphate et de phosphure.

Les solutions des hypophosphites, chauffées avec les alcalis, se décomposent en donnant un phosphate et de l'hydrogène :

$$PO,2HO,KO + 2KO + 2HO = PO^5,3KO + 4H.$$

Cette transformation s'accomplit sous l'influence des agents oxydants. A l'air, es hypophosphites se métamorphosent à la longue en phosphites. D'après Wurtz, le sous-acétate de plomb se comporte comme les dissolutions alcalines; il change les hypophosphites en phosphites ou en phosphates, avec dégagement d'hydrogène.

Les hypophosphites possèdent des propriétés réductrices plus énergiques que les phosphites. En présence des acides, ils réduisent les sels de cuivre sur lesquels les phosphites sont sans action.

Préparation. — Les hypophosphites se forment par l'action du phosphore sur les lessives alcalines, ou sur la chaux, la baryte et le sulfure de baryum. L'action de la potasse et de la soude fournit un hypophosphite mêlé de phosphate, par suite d'une réaction secondaire de l'hypophosphite d'abord formé.

Le procédé indiqué par Dulong est bien préférable. On fait bouillir du phosphore avec du sulfure de baryum; la formation de l'hypophosphite est accompagnée d'un dégagement d'hydrogène sulfuré :

$$BaS^2 + P + 2HO = 2HS + PO,BaO.$$

En substituant l'hydrate de baryte au sulfure, c'est de l'hydrogène phosphoré qui se dégage.

La décomposition par l'eau des phosphures alcalino-terreux peut également servir à la préparation des hypophosphites.

Les hypophosphites métalliques s'obtiennent en neutralisant l'acide hypophosphoreux par les hydrates basiques; les hypophosphites insolubles se forment par double décomposition.

Caractères. — Les hypophosphites réduisent les dissolutions d'azotate d'argent et de bichlorure de mercure; en présence d'acide chlorhydrique, la réduction du sel mercurique va jusqu'à la formation du mercure métallique.

Ils ne précipitent pas les solutions neutres de chlorure de baryum, ce qui les différencie des phosphites.

Ils se colorent en bleu par l'addition de molybdate d'ammoniaque.

L'acide hypophosphoreux se distingue de l'acide phosphoreux, parce qu'il décompose l'acide sulfurique en acide sulfureux et soufre libre, et que chauffé vers 60 ou 70 degrés avec une solution de sulfate de cuivre, il donne un précipité brun-kermès d'hydrure de cuivre Cu^2H. Il décolore rapidement les dissolutions de permanganate de potasse.

PHOSPHITES.

Propriétés. — Les phosphites neutres sont insolubles dans l'eau, à l'exception des phosphites alcalins; ils se dissolvent facilement dans les acides. Les phosphites acides sont solubles dans l'eau, mais insolubles dans l'alcool qui les précipite de leur dissolution aqueuse.

Les phosphites neutres se décomposent en phosphates, sous l'action de la chaleur, avec dégagement d'hydrogène. Les phosphites acides, soumis à la calcination, se transforment en phosphates avec dégagement d'hydrogène phosphoré. Le phosphite d'ammoniaque fournit, dans les mêmes conditions, de l'acide phosphoreux hydraté qui se dédouble, par une calcination plus forte, en acide phosphorique et hydrogène phosphoré.

Chauffés avec du zinc et de l'acide chlorhydrique, les phosphites dégagent de l'hydrogène phosphoré. Ils résistent à l'action des lessives alcalines, ou du moins il ne sont attaqués qu'à la suite d'une ébullition prolongée. Ils réduisent à froid les sels d'or, d'argent et de mercure; la chaleur favorise cette réduction.

Leur constitution a été établie par les travaux de Wurtz. L'acide phosphoreux est un acide bibasique qui peut former des sels neutres et des sels acides :

$$PO^3, HO, 2\,RO \text{ et } PO^3, 2\,HO, RO.$$

Le troisième équivalent d'eau n'est pas remplaçable par une base; c'est de l'eau de constitution qu'on ne peut leur enlever sans les décomposer.

Les phosphites ont une grande tendance à se combiner à un excès d'acide phosphoreux. Dulong avait signalé l'existence de ces composés : Wurtz en a

analysé quelques-uns ; ils renferment une molécule d'acide phosphoreux unie à deux molécules de phosphite acide :

$$2(PHO^4,RO,HO) + PHO^4,2HO.$$

Menschutkin a découvert un dérivé acétylé de l'acide pyrophosphoreux inconnu $PO^3,2HO$. Il l'a obtenu dans l'action du chlorure d'acétyle sur l'acide phosphoreux. Il a décrit les acétylpyrophosphites de potasse, de baryte, de plomb ; le sel d'argent se réduit presque instantanément. La formule générale de ces composés est $P^2(C^4H^3O^2)HR^2O^{10}$; le sel de potasse cristallise avec 5HO.

L'acétylpyrophosphite de potasse, oxydé par le peroxyde de baryum en présence de l'acide chlorhydrique, se transforme en acétopyrophosphate de baryte $P^2(C^4H^3O^2)HBa^4O^{14} + 2H^2O^2$. Menschutkin a décrit les sels d'argent et de plomb de l'acide acétylpyrophosphorique.

D'après Rammelsberg, la composition des phosphites ne répondrait pas aux formules généralement admises. Il résulte en effet des analyses concordantes effectuées sur les phosphites de chaux, de strontiane et de baryte, desséchés entre 200 et 300 degrés, que ces sels renferment :

$$H^2R^2PO^7 \quad \text{ou} \quad PO^3,2RO,2HO.$$

D'après ce savant, la calcination de ces phosphites alcalino-terreux les transforme en pyrophosphates, tandis que les phosphites de plomb, de manganèse, de cobalt, de cadmium et de zinc se décomposent, sous l'action de la chaleur, en pyrophosphates, phosphures et hydrogène. Il assigne aux phosphites de cette série la composition normale PO^3, 2RO, HO. Enfin, il émet cette idée qu'il existe une série d'acides phosphoreux qui présentent les mêmes relations que les acides métaphosphorique, pyrophosphorique et orthophosphorique. L'acide phosphoreux décrit par les auteurs serait la modification méta de l'acide normal hypothétique dont il dériverait par perte de 2HO ; la formule de l'acide orthophosphoreux serait donc :

$$H^5PO^8 \quad \text{ou} \quad PO^3,5HO.$$

Préparation. — Les phosphites solubles s'obtiennent, à l'état de pureté, en neutralisant une solution aqueuse d'acide phosphoreux par les bases alcalines. Les phosphates insolubles se préparent par double décomposition.

Caractères. — Les phosphites solubles en dissolution concentrée sont précipités par le réactif ammoniaco-magnésien. Il ne se forme pas de précipité dans les liqueurs étendues.

Le nitrate d'argent donne un précipité blanc, noircissant rapidement en se réduisant à l'état métallique. Le bichlorure de mercure est réduit en protochlorure.

Les phosphites précipitent les dissolutions neutres de chlorure de baryum.

L'acide phosphoreux libre possède des propriétés réductrices encore plus

marquées que les phosphites. Ses dissolutions, chauffées avec de l'acide sulfureux, donnent un dégagement d'acide sulfureux sans formation d'un dépôt de soufre. Il réduit les sels d'argent et le bichlorure de mercure, mais il est sans action sur les sels de cuivre. Il ne décompose que très lentement le permanganate de potasse.

HYPOPHOSPHATES.

Propriétés.— L'acide qui se forme par l'oxydation lente du phosphore, exposé à l'air saturé d'humidité, avait été désigné par Dulong, sous le nom d'*acide phosphatique*. M. Salzer est parvenu récemment à isoler les sels définis de cet acide auquel il assigne la formule $PO^4,2HO$ ou $P^2O^8,4HO$; ce sont les *hypophosphates*.

L'acide hypophosphorique étant bibasique peut former deux genres de sels. M. Salzer a fait connaître des hypophosphates de potasse, de soude, d'ammoniaque de baryte, de chaux, de plomb. De tous ces composés, le plus intéressant est l'hyphosphate acide de soude :

$$PO^4,NaO,HO + 6HO.$$

Il cristallise facilement. Il est beaucoup plus soluble dans l'eau à chaud qu'à froid ; il est insoluble dans l'alcool.

Par l'action de la chaleur, il perd d'abord son eau de cristallisation, puis se décompose en métaphosphate de soude et hydrogène :

$$PO^4,NaO,HO = PO^5NaO + H.$$

Traité par l'acétate de plomb ou le chlorure de baryum, il donne des précipités blancs d'hypophosphites insolubles.

M. Salzer a décrit des hypophosphates de potasse plus complexes, contenant 1, 2, 3, 4 équivalents de potasse pour 2 équivalents de phosphore, ce qui semble indiquer qu'il convient de doubler la formule de l'acide.

Préparation. — L'auteur traite le liquide acide, provenant de l'oxydation lente du phosphore humide, par un excès d'une dissolution saturée à froid d'acétate de soude ; l'hypophosphate acide se dépose par suite de sa faible solubilité. On le purifie par une série de cristallisations.

Caractères. — Les hypophosphates précipitent les solutions de chlorure de baryum, de chlorure de calcium et d'acétate de plomb.

Ils ne précipitent pas les solutions de molybdate d'ammoniaque acidifiées par l'acide chlorhydrique. Si on ajoute alors quelques gouttes d'acide azotique au mélange et qu'on chauffe, il se forme un précipité jaune.

Les hypophosphates donnent avec le nitrate d'argent un précipité blanc, ne noircissant pas sous l'action de la chaleur.

Ils décolorent lentement à froid, et rapidement à chaud, le permanganate de potasse additionné d'acide sulfurique.

Ces deux réactions permettent de les distinguer des phosphites et des hypophosphites.

ORTHOPHOSPHATES.

Propriétés physiques. — L'acide phosphorique normal est tribasique, ainsi que Graham l'a établi dans un mémoire demeuré célèbre. Il donne des sels à 1, 2, 3 équivalents de base, qui ont pour formule générale :

$$PO^5,RO,2HO,$$
$$PO^5,2RO,HO,$$
$$PO^5,3RO.$$

On trouve à l'état naturel des phosphates qui renferment du chlore ou du fluor. Ils se rapportent à deux types principaux : les *Wagnérites*

$$PO^5,3MgO,MgFl$$

et les *Apatites*

$$3(PO^5,3CaO),CaFl.$$

Le fluor de ces composés peut être remplacé par du chlore.

Les phosphates monobasiques possèdent une réaction franchement acide ; ils sont solubles dans l'eau. Les phosphates bibasiques alcalins sont solubles dans l'eau ; ils présentent une réaction légèrement alcaline, aussi les désigne-t-on d'ordinaire sous le nom de phosphates neutres.

Quant aux phosphates tribasiques alcalins, ils sont peu stables ; on verra plus loin que le phosphate ammoniacal tribasique n'a qu'une existence éphémère.

Voici les chaleurs de dissolution de quelques orthophosphates alcalins (1) :

Formules.	Chaleur de dissolution.
$PO^5,KO,2HO$	— 4,85
$PO^5,2NaO,HO + 24HO$	— 22,9 ; — 22,1
$PO^5,2NaO,HO + 14HO$	— 11,0
$PO^5,2NaO,HO + 4HO$	— 0,4
$PO^5,2NaO,HO$	+ 5,1 ; + 5,6
$PO^5,NaO,AzH^4O,HO + 8HO$	— 10,8
$PO^5,3NaO$	+ 17,4

Les phosphates insolubles dans l'eau se dissolvent aisément dans les acides, en passant à l'état de phosphates monobasiques.

(1) *Mécanique chimique*, t. I, p. 536,

Étude thermique des phosphates. — La chaleur dégagée dans la réaction de l'acide phosphorique a été mesurée d'abord par Graham, puis par M. Thomsen.

Ces expériences ont été reprises par MM. Berthelot et Longuinine, qui sont arrivés à des conclusions d'un haut intérêt, déjà signalées dans la troisième partie de cet ouvrage (p. 305).

La grande importance de cette question nous engage à y revenir avec plus de détails. Voici d'abord les chaleurs dégagées par l'union successive d'un équivalent d'acide, avec diverses proportions de soude à 16 degrés :

PO^8H^3 (1 éq. = 6 lit.)

	Cal.		Cal.		Cal.
+ ½ NaO (1 éq. = 2 lit.)....	+ 7,18	1er ½ NaO...	+ 7,2	1er NaO .	+ 14,7
+ 1 NaO —	+ 14,68	2e ½ NaO...	+ 7,5		
+ 1½ NaO —	+ 20,88	3e ½ NaO...	+ 6,2	2e NaO..	+ 11,6
+ 2 NaO —	+ 26,33	4e ½ NaO...	+ 5,4		
+ 3 NaO —	+ 33,59	....		3e NaO..	+ 7,3
+ 4 NaO —	+ 35,2	....		4e NaO..	+ 1,6
+ 5 NaO —	+ 35,5	....		5e NaO..	+ 0,29
+ 6 NaO —	+ 35,5	....		6e NaO..	+ 0,01

Il résulte de ces nombres que le premier équivalent de soude dégage une quantité de chaleur comparable à celle de la neutralisation des acides forts. Le deuxième équivalent fournit un dégagement comparable à celui des biborates ou des bicarbonates. Enfin, le troisième équivalent produit un phénomène thermique de l'ordre de la chaleur de formation des phénates. Les faibles dégagements de chaleur qui correspondent à l'addition du quatrième et du cinquième équivalent de soude, rappellent de tous points l'action pareille d'un excès d'alcali sur les sels des acides faibles.

L'absorption de chaleur provenant de la dilution du phosphate bibasique ($-0^{Cal},45$ pour 3 volumes d'eau) et du phosphate tribasique ($-2^{Cal},52$ pour 5 volumes d'eau), montre d'ailleurs l'action décomposante de l'eau sur ces sels.

En déterminant la chaleur de neutralisation de l'acide phosphorique par les solutions ammoniacales, MM. Berthelot et Longuinine ont constaté un phénomène singulier. L'addition du troisième équivalent d'alcali dégage une quantité de chaleur, tantôt nulle, tantôt égale à 6,8. Cette anomalie est due à l'instabilité du phosphate triammoniacal ; il se forme parfois, dans des circonstances encore mal définies, mais il ne tarde pas à se détruire au sein du dissolvant. Cette décomposition spontanée a été démontrée en appliquant le théorème des actions lentes, et ramenant les différents systèmes à un état final identique par l'addition d'un grand excès de soude.

L'étude des phosphates sodico-ammoniques atteste d'une manière frappante l'existence éphémère des sels tribasiques, dont le troisième équivalent renferme de l'ammoniaque. Le phosphate bisodique, mis en présence d'une solution ammoniacale, ne dégage que la dixième partie de la chaleur qui correspondrait à l'union d'un troisième équivalent de soude. Le phosphate monosodique dégage $+10^{Cal},3$ par l'addition d'un équivalent d'ammoniaque ; le phénomène ther-

mique n'est guère plus considérable ($11^{Cal.},2$), quand on verse tout à coup trois équivalents d'ammoniaque dans la solution du sel de soude. Ajoutons, néanmoins, que MM. Berthelot et Longuinine ont réussi parfois à obtenir des sels tribasiques, renfermant de la soude et de l'ammoniaque, soit par l'addition d'ammoniaque à un phosphate monosodique, soit par la réaction de 1 ou 2 équivalents de soude sur le phosphate triammoniacal ; mais ces sels ne subsistent que quelque temps.

Voici d'autres nombres relatifs à la précipitation de l'acide phosphorique par la baryte :

PO^8H^3 (1 éq. = 6 lit.)

+ ½ BaO (1 éq. = 6 lit.) à 14°,5	......	+ 7,54	liqueur un peu trouble.
+ BaO	—	+ 15,27	liqueur trouble.
+ 2 BaO	—	+ 28,05	abondant précipité.
+ 3 BaO	—	+ 38,94	—
+ 4 BaO	—	+ 44,62	

Les phosphates de baryte ainsi formés varient dans leur composition avec le temps. Le premier composé qui tend à se former, accusé par le changement de teinte du tournesol, est le phosphate PO^8HBa^2, peu importe d'ailleurs que l'acide ou la base soit en excès. Mais si on abandonne ce précipité au contact d'un excès de base, il contiendra, au bout de vingt-quatre heures, $3^{éq.},45$ de baryte pour 1 équivalent d'acide. Les résultats sont analogues quand on remplace la baryte par la strontiane ou la chaux.

Ainsi, les mesures thermiques et les essais alcalimétriques concourent à démontrer que la combinaison se poursuit au delà du troisième équivalent de base.

D'autre part, quand on verse goutte à goutte une solution titrée de soude dans une dissolution d'acide phosphorique, additionnée de tournesol, la liqueur vire au bleu quand la proportion de soude ajoutée atteint environ 1 1/2 NaO ; le changement de teinte est d'ailleurs progressif, par suite de l'équilibre qui s'établit entre les phosphates sodiques dissociés et les sels alcalins de l'acide organique.

L'étude thermique de l'action des acides forts sur les phosphates alcalins achève de démontrer que les trois équivalents de base combinés à l'acide phosphorique le sont à des titres différents. L'addition des acides forts déplace, en effet, d'après le nombre des calories dégagées, le troisième et le second équivalent. Les deux tableaux suivants résument les résultats des expériences de MM. Berthelot et Longuinine à ce sujet :

1° Phosphate tribasique :

PO^8Na^3 (éq. = 6 lit.) mêlé à :

+ ½ HCl (1 éq. = 2 lit.)	+ 3,24	+ ½ AzO^6H	+ 3,34
+ HCl —	+ 6,15	+ AzO^6H	+ 6,03
+ 1 ½ HCl —	+ 7,05	+ 1 ½ AzO^6H	+ 6,82
+ 3 HCl —	+ 7,04	+ 3 AzO^6H	+ 6,64
+ 6 HCl —	+ 6,60	+ 6 AzO^6H	+ 6,23

+ $\frac{1}{2}C^4H^4O^4$..........	+ 3,09
+ $C^4H^4O^4$............	+ 5,50
+ $1\frac{1}{2}C^4H^4O^4$.........	+ 6,12
+ $3C^4H^4O^4$...........	+ 6,66
+ $6C^4H^4O^4$...........	+ 6,68

2° Phosphate bibasique :

PO^8Na^2H (1 éq. = 4 lit.) :

+ $\frac{1}{2}HCl$ (1 éq. = 2 lit.) à 22°.	+ 0,58	+ $\frac{1}{2}AzO^6H$ à 14°......	+ 0,77
+ 1 HCl — à 22°.	+ 1,19	+ 1 AzO^6H..........	+ 1,52
+ 2 Cl — à 22°.	+ 0,02	+ 2 AzO^6H...........	+ 0,47
+ 2 Cl — à 16°.	+ 0,58	+ 4 AzO^6H...........	+ 0,16
+ 4 HCl — à 22°.	+ 0,37		

+ $\frac{1}{2}C^4H^4O^4$ à 15°......	+ 0,45
+ 1 $C^4H^4O^4$............	+ 0,87
+ 2 $C^4H^4O^4$...........	+ 0,95
+ 4 $C^4H^4O^7$...........	+ 0,91

Ainsi, l'addition des acides chlorhydrique, azotique, acétique, déplace le 3e et le 2e équivalent de soude, et ce déplacement est presque total pour ces acides employés dans le rapport des équivalents. Mais l'action de l'acide acétique ne peut aller au delà, tandis qu'avec les acides chlorhydrique et azotique, il y a partage quand on emploie 2 équivalents d'acide pour 1 équivalent de phosphate bisodique, et déplacement presque total quand la dose de ces acides atteint 4 équivalents.

Dans le phosphate monosodique, la soude est à peu près complètement déplacée dès l'addition du premier équivalent d'acide chlorhydrique. Inversement, l'acide phosphorique est sans action sur le chlorure de sodium, comme l'atteste le dégagement de chaleur insignifiant qui correspond au mélange de ees deux corps dissous.

En résumé, l'acide phosphorique n'est ni un acide tribasique à la manière de l'acide citrique, ni un acide bibasique analogue aux acides sulfurique ou oxalique, ainsi que le prouve l'inégalité des chaleurs dégagées dans l'union des équivalents de base successifs. C'est, comme on l'a déjà dit, *un acide monobasique à fonction mixte*. Il y aurait donc entre l'acide phosphorique et l'acide azotique le même rapport qu'entre l'acide periodique et l'acide chlorhydrique ; ce dernier étant monobasique, tandis que l'acide periodique peut s'unir jusqu'à 4 équivalents de base.

Propriétés chimiques. — Les phosphates monobasiques se transforment, par la calcination, en métaphosphates, et les phosphates bibasiques en pyrophosphates. Les phosphates tribasiques résistent à l'action de la chaleur.

Les phosphates tribasiques sont irréductibles par le charbon. Mais si l'on chauffe un mélange de phosphate, de charbon et d'acide borique ou de silice, la totalité de l'acide phosphorique est déplacée au rouge par l'acide fixe, et se transforme en phosphore au contact du charbon (Wœhler) :

$$PO^5 3CaO + 3SiO^2 + 5C = 3SiO^2CaO + 5CO + P.$$

Le mélange de phosphate de chaux tribasique et de charbon, chauffé au rouge vif dans un courant de chlore ou d'acide chlorhydrique, se réduit, d'après M. Cary-Montrand, en phosphore libre et en chlorure de calcium :

$$PO^5 3\,CaO + 3\,Cl + C^8 = P + 3\,CaCl + 8\,CO.$$

Un excès de chlore transformerait le phosphore en trichlorure ou en perchlorure (1).

M. Riban, en faisant passer un mélange de chlore et d'oxyde de carbone sur le phosphate de chaux, chauffé à 300 degrés, a obtenu de l'oxychlorure de phosphore et un résidu de chlorure de calcium :

$$PO^5,3CaO + 6\,CO + 6\,Cl = PO^2Cl^3 + 6\,CO + 3\,CaCl.$$

Il se forme d'abord du métaphosphate de chaux, qui se transforme plus tard en oxychlorure (2).

Les phosphates, chauffés avec du potassium, se transforment en phosphure alcalin, qui dégage de l'hydrogène phosphoré quand on l'humecte avec de l'eau.

On connaît à l'état naturel un grand nombre nombre de phosphates contenant du fluor et du chlore et qui se rapportent au type de l'apatite $3\,PO^5 3\,CaO,CaFl$ ou de la wagnérite $PO^5 3\,MgO,MgCl$.

Préparation. — Les phosphates solubles se préparent par la neutralisation d'une dissolution d'acide phosphorique par une quantité calculée de base ; suivant les proportions de celle-ci, on obtient à volonté les phosphates mono, bi et tribasiques. Les phosphates métalliques insolubles se forment par double décomposition ; mais, ainsi que l'a montré Graham, les sels ainsi obtenus sont tribasiques, alors même qu'on part d'un phosphate alcalin bibasique ou monobasique.

Il existe dans la nature des phosphates basiques, que M. Debray est parvenu à reproduire par l'action de l'eau sous pression sur les phosphates amorphes.

La *libéthénite* $4\,CuO,PO^5,HO$ et la chalcolite $CuO,2\,U^2O^3,PO^5,8\,HO$ ont été obtenues artificiellement par cette méthode. Quant aux apatites, elles ont été obtenues par M. Ditte, en chauffant un phosphate métallique avec du fluorure de potassium et un grand excès de chlorure de potassium, ou un mélange de chlorure de potassium et d'acide phosphorique avec un fluorure métallique.

Caractères. — Les phosphates solubles, traités par le nitrate d'argent, donnent un précipité jaune de phosphate d'argent tribasique.

La liqueur surnageante est neutre quand le phosphate est tribasique ; elle est acide quand le phosphate est mono ou bibasique. Cette réaction permet de distinguer les orthophosphates des pyrophosphates et des métaphosphates.

Les phosphates alcalins, additionnés d'ammoniaque, donnent un précipité blanc de phosphate ammoniaco-magnésien, insoluble dans l'eau ammoniacale.

(1) *Moniteur scientifique* (1857), t. I, p. 72.
(2) (*Comptes rendus*, t. XCV, p. 1160.

Ils sont précipités par l'azotate de plomb; le précipité de phosphate de plomb fondu au chalumeau donne, par le refroidissement, un globule polyédrique.

La dissolution d'un phosphate, acidifiée par l'acide azotique, puis additionnée de son volume de molybdate d'ammoniaque, donne lentement à froid et rapidement à chaud, un précipité jaune de phosphomolybdate d'ammoniaque.

L'azotate de bismuth, versé dans la dissolution azotique d'un phosphate, y détermine la formation d'un précipité blanc de phosphate de bismuth, insoluble dans un excès d'acide.

Le chlorure ferrique précipite les phosphates en blanc jaunâtre; le précipité est insoluble dans l'acide acétique.

On utilise fréquemment cette propriété en analyse pour l'élimination de l'acide phosphorique. La liqueur contenant un phosphate est additionnée d'acétate ferrique, puis portée à l'ébullition; il se forme un précipité d'hydrate ferrique, qui entraîne la totalité de l'acide phosphorique.

PYROPHOSPHATES.

Propriétés. — Les pyrophosphates alcalins sont solubles et bleuissent le tournesol. Les autres pyrophosphates sont insolubles. Les pyrophosphates de cuivre et de nickel forment des sels doubles avec les pyrophosphates alcalins.

Chauffés avec de l'eau sous pression, les pyrophosphates alcalins se transforment en ortophosphates à 2 équivalents de base. Le pyrophosphate d'argent se transforme, dans ces conditions, en phosphate tribasique et en phosphate monobasique :

$$2(PO^5,2AgO) + 2\,HO = PO^5,3\,AgO + PO^5,AgO,2HO.$$

Les pyrophosphates bibasiques ne sont pas réductibles par le charbon.

L'hydrogène réduit au rouge les pyrophosphates des métaux de la dernière section en métal, eau et acide métaphosphorique. Les pyrophosphates des métaux dont les oxydes sont réductibles par l'hydrogène, se transforment en phosphures.

Enfin, les pyrophosphates des métaux des trois premières sections laissent un résidu de phosphate tribasique; il se forme en même temps un sublimé d'acide phosphorique, qui subit une décomposition partielle.

Préparation. — Les pyrophosphates alcalins s'obtiennent en calcinant modérément les orthophosphates bibasiques.

Les pyrophosphates métalliques insolubles se préparent, par double décomposition, à l'aide des pyrophosphates alcalins.

Caractères. — On les distingue des orthophosphates par le précipité blanc qu'ils donnent avec le nitrate d'argent. L'acide libre ne coagule pas l'albumine et ne précipite les sels de baryte qu'après neutralisation; ces deux caractères le différencient de l'acide métaphosphorique.

MÉTAPHOSPHATES.

Propriétés. — Les métaphosphates alcalins sont solubles et incristallisables. Les métaphosphates alcalino-terreux et métalliques sont insolubles : obtenus par double décomposition, ils ont d'ordinaire une apparence gélatineuse.

Ils possèdent la propriété de s'unir à l'eau ou aux bases pour régénérer des orthophosphates.

Cette transformation s'accomplit même en présence des sels basiques ; ainsi, une dissolution de métaphosphate sodique à laquelle on ajoute du sous-acétate de plomb, donne un précipité de phosphate de plomb tribasique. Il est à remarquer, d'ailleurs, que les métaphosphates de plomb et d'argent se transforment rapidement sous l'action de l'eau bouillante en orthophosphates tribasiques et acide phosphorique libre.

Les métaphosphates, mélangés avec du charbon et calcinés, donnent du phosphore et un résidu d'orthophosphate tribasique :

$$2\,PO^5CaO + C^5 = PO^5,2\,CaO + 5\,CO + P.$$

Cette réaction, utilisée dans l'industrie, ne fournit donc que la moitié du phosphore contenu dans le phosphate.

Divers auteurs, parmi lesquels on doit surtout citer Fleitmann et Henneberg, ont signalé l'existence d'un acide isomérique et de plusieurs acides polymériques de l'acide métaphosphorique.

Les monométaphosphates sont des sels amorphes, insolubles, qui se forment quand on évapore les dissolutions des orthophosphates correspondants, à la température de 316 degrés. Les sels des acides polymériques, décrits par Fleitmann et Henneberg, sont :

Les dimétaphosphates...........	$(PO^5)^2,2\,RO$
Les trimétaphosphates	$(PO^5)^3,3\,RO$
Les tétramétaphosphates.........	$(PO^5)^4,4\,RO$
Les hexamétaphosphates.........	$(PO^5)^6,6\,RO$

Tous ces composés sont susceptibles de former des sels doubles.

Fleitmann envisage l'acide métaphosphorique, obtenu par calcination de l'acide phosphorique ordinaire, comme étant l'acide hexamétaphosphorique.

Préparation. — Les métaphosphates ordinaires s'obtiennent en calcinant les orthophosphates monobasiques. On vient d'indiquer le procédé général de préparation des monométaphosphates ; le sel de potasse se forme quand on chauffe équivalents égaux de potasse et d'acide phosphorique.

Les métaphosphates polymères se produisent quand on chauffe l'acide phosphorique avec les bases ; selon la nature de l'oxyde employé, on obtient des métaphosphates plus ou moins condensés. Ainsi, quand on calcine l'acide avec

l'oxyde de cuivre, on obtient un dimétaphosphate ; on peut remplacer cette base par les oxydes de zinc ou de manganèse. La fusion de l'acide phosphorique avec la soude, en proportions équivalentes, suivie d'un refroidissement lent, donne naissance à un trimétaphosphate. Il se forme d'ordinaire un tétramétaphosphate quand on opère en présence des oxydes de bismuth, de cadmium ou de plomb.

Caractères. — La solution aqueuse d'acide métaphosphorique coagule l'albumine, forme un précipité blanc avec les sels d'argent et précipite directement les sels de baryte.

Les métaphosphates ne précipitent pas les solutions de sulfate de magnésie, additionnées d'ammoniaque et de chlorhydrate d'ammoniaque.

Le précipité de métaphosphate d'argent est soluble dans l'ammoniaque et dans l'acide azotique.

§ 3. — SELS DES ACIDES OXYGÉNÉS DE L'ARSENIC.

ARSÉNITES.

Les arsénites alcalins sont solubles dans l'eau, les autres arsénites sont insolubles dans ce dissolvant. Les arsénites alcalins cristallisent difficilement.

Bien qu'on n'ait pu réussir à isoler l'acide arsénieux hydraté normal $AsO^3,3HO$, on connaît un certain nombre d'arsénites tribasiques $AsO^3,3RO$. On a décrit aussi des arsénites mono et bibasiques $AsO^3,RO,2HO$ et $AsO^3,2RO,HO$. Enfin, Bloxam a signalé l'existence d'un pyroarsénite de potasse $KO,HO,AsO^3 + HO$, d'un métarsénite KO,AsO^3 et du composé $2KO,3AsO^3 + 3HO$.

Les arsénites alcalins se transforment en arséniates quand on les calcine; une partie de l'arsenic se volatilise. Les arsénites métalliques laissent un résidu d'oxyde ou de métal.

Les dissolutions des arsénites alcalins s'oxydent peu à peu au contact de l'air, en passant à l'état d'arséniates. Elles ne sont pas précipitées par l'hydrogène sulfuré, les sulfoarsénites étant solubles ; mais l'addition d'acide chlorhydrique à la liqueur ainsi saturée en précipite des flocons jaunes de trisulfure d'arsenic.

Préparation. — Les arsénites solubles s'obtiennent facilement en chauffant de l'acide arsénieux avec une lessive de potasse ou de soude, et, par voie sèche, en fondant à l'abri de l'air un carbonate alcalin avec de l'acide arsénieux.

Les arsénites métalliques et alcalino-terreux se précipitent à l'état de poudres amorphes, quand on verse un arsénite alcalin dissous dans la solution d'un sel du métal correspondant.

Caractères. — Les arsénites solubles donnent avec le nitrate d'argent un précipité jaune d'arsénite d'argent, qui ne tarde pas à prendre une teinte grise par suite de sa réduction à l'état métallique. Ce précipité est soluble dans l'ammo-

niaque, l'acide azotique et l'acide acétique. Si l'on ajoute de la potasse à la solution ammoniacale d'arsénite d'argent et qu'on chauffe, on obtient un miroir d'argent métallique.

Le sulfate de cuivre y détermine un précipité vert, soluble dans les alcalis. Quand on a employé la potasse pour redissoudre l'arsénite cuivreux, la liqueur donne bientôt un précipité d'oxydule de cuivre et il reste en dissolution de l'arséniate de potasse.

Les dissolutions des arsénites, traitées par l'hydrogène sulfuré, donnent un précipité jaune de sulfure quand on les sursature par un acide. Préalablement acidulées, elles décolorent le permanganate de potasse.

Calcinés sur le charbon, à la flamme réductrice, les arsénites dégagent une odeur alliacée caractéristique.

Les arsénites solides, chauffés dans un tube avec de l'acétate de potasse sec, dégagent un mélange de cacodyle et d'oxyde de cacodyle d'une odeur repoussante.

ARSÉNIATES.

L'acide arsénique hydraté correspond à l'acide orthophosphorique ordinaire; il renferme trois équivalents d'eau basique. Sa composition est exprimée par la formule :

$$AsO^5,3HO.$$

Calciné entre 140 et 180 degrés, il perd un équivalent d'eau et se transforme en acide pyroarsénique :

$$AsO^3,2HO.$$

Cet hydrate, chauffé lui-même vers 200 degrés, laisse un résidu d'acide métarsénique, correspondant à l'acide métaphosphorique :

$$AsO^5,HO.$$

On connaît des arséniates mono, bi et tribasiques analogues aux orthophosphates et isomorphes avec eux.

Quant aux pyroarséniates et aux métarséniates, ils repassent à l'état d'arséniates dès qu'on les met en présence de l'eau.

Les arséniates normaux monobasiques sont très solubles dans l'eau. Les arséniates bi et tribasiques sont insolubles, à l'exception des sels alcalins.

Quand on précipite l'azotate de plomb ou d'argent par un arséniate alcalin bibasique, il se forme un précipité d'arséniate métallique tribasique, et la liqueur devient acide, par suite de la mise en liberté d'un tiers de l'acide azotique primitivement combiné à la base métallique :

$$AsO^5,2NaO,HO + 3AzO^5AgO = AsO^5,3AgO + 2AzO^5NaO + AzO^5HO.$$

Les arséniates monométalliques se transforment en métarséniates, et les arséniates bimétalliques en pyroarséniates, sous l'action de la chaleur. Quant aux arséniates trimétalliques, ils se décomposent, par une forte calcination, en acide arsénieux, oxygène, et arséniure d'argent.

Chauffés en présence du charbon, les arséniates se réduisent en arséniures; l'action réductrice peut aller jusqu'à la mise en liberté de l'arsenic.

Préparation. — En ajoutant à une solution d'acide arsénique des proportions calculées de potasse ou de soude, on obtient à volonté les arséniates alcalins à 1, 2, 3 équivalents de base. Les arséniates alcalino-terreux bibasiques se forment par double décomposition; dans ces conditions, les sels des métaux lourds donnent des arséniates tribasiques.

M. Debray est parvenu à reproduire artificiellement, à l'état cristallisé, un certain nombre d'arséniates naturels, tels que l'*olivénite* et l'*haidingérite*, en chauffant avec de l'eau les précipités amorphes obtenus par double décomposition.

Les pyroarséniates se préparent en calcinant les arséniates bibasiques ou les arséniates tribasiques renfermant un équivalent d'ammoniaque, tels que l'arséniate ammoniaco-magnésien $AsO^5,2MgO,AzH^3$.

Les métarséniates s'obtiennent par la calcination modérée des arséniates monobasiques.

Caractères. — Les arséniates donnent avec le sulfate de magnésie, additionné d'ammoniaque et de chlorhydrate d'ammoniaque, un précipité cristallin d'arséniate ammoniaco-magnésien.

L'azotate d'argent y produit un précipité rouge-brique tout à fait caractéristique, soluble dans les acides et dans l'ammoniaque.

Le sulfate de cuivre donne un précipité bleu-verdâtre.

Le molybdate d'ammoniaque y détermine, en présence d'un excès d'acide azotique, un précipité jaune, semblable au phosphomolybdate; l'action de la chaleur favorise la formation de ce précipité.

L'acétate d'urane donne un précipité jaune, soluble dans l'acide acétique.

L'hydrogène sulfuré ne précipite pas les arséniates; les solutions, additionnées d'un acide, donnent à la longue, sous l'action de la chaleur, un précipité jaune de trisulfure mêlé à du soufre.

Chauffés sur le charbon, dans la flamme réductrice, les arséniates se comportent comme les arsénites.

§ 4. — SELS DES ACIDES OXYGÉNÉS DE L'ANTIMOINE.

ANTIMONITES.

L'hydrate antimonieux, obtenu en précipitant le chlorure d'antimoine par le carbonate de soude, a pour composition :

$$SbO^3,HO.$$

Il dérive, par perte de 2 équivalents d'eau, de l'hydrate normal inconnu :

$$SbO^3,3HO.$$

Cet oxyde est une base faible, mais il possède en outre des propriétés acides peu marquées. D'après Capitaine, la dissolution de l'hydrate antimonieux dans les alcalis est due à la formation d'antimonites ; mais on ne peut obtenir ces composés à l'état cristallisé, ils se détruisent pendant l'évaporation de la liqueur, et l'oxyde d'antimoine se sépare sous la forme de cristaux appartenant à la modification prismatique.

M. Terreil, ayant repris l'étude des cristaux qui se forment dans la préparation du kermès, a reconnu qu'ils sont formés d'antimonite neutre et d'antimonite acide de soude. Ils ont pour composition :

$$NaO,SbO^3 + 6HO,$$

et :

$$NaO,3SbO^3 + 2HO.$$

Voici, d'après M. Terreil, les caractères essentiels de chacun de ces sels :

L'antimonite neutre est très peu soluble dans l'eau. Sa dissolution est neutre. Elle précipite le nitrate d'argent en blanc ; ce précipité se dissout dans l'acide azotique étendu, l'ammoniaque le colore en brun foncé, puis le dissout. L'antimonite de soude ne précipite le chlorure de baryum qu'après une addition préalable d'ammoniaque.

La dissolution ne donne un précipité, en présence de l'hydrogène sulfuré, qu'après avoir été sursaturée par un acide. Elle précipite les sels de peroxyde de fer en blanc jaunâtre, l'acétate de plomb en blanc, le sulfate de cuivre en blanc bleuâtre, l'azotate mercureux en blanc ; tous ces précipités sont solubles dans l'acide azotique.

Le triantimonite de soude est à peu près insoluble dans l'eau. Le sulfhydrate d'ammoniaque le colore en rouge brun, puis le dissout.

M. Terreil n'a pu obtenir les antimonites de potasse à l'état cristallisé.

ANTIMONIATES.

On connait deux hydrates d'oxyde d'antimonique qui possèdent des propriétés acides. L'un, obtenu par l'action de l'eau régale sur l'antimoine métallique, a pour composition :

$$SbO^5,HO.$$

C'est l'acide antimonique ; il correspond à l'acide métaphosphorique.

L'autre, qui se précipite quand on verse le pentachlorure d'antimoine dans un grand excès d'eau, contient 2 équivalents d'eau :

$$SbO^5,2HO.$$

C'est l'acide métaantimonique. Il correspond à l'acide pyrophosphorique.

Quant à l'hydrate normal :

$$SbO^5,3HO,$$

correspondant à l'acide orthophosphorique, il est inconnu ou, du moins, s'il paraît se former tout d'abord dans l'action de l'eau sur le perchlorure d'antimoine, il se déshydrate rapidement et ne peut former de sels définis.

C'est aux belles recherches de M. Fremy qu'on doit de connaître les antimoniates et les métaantimoniates.

L'acide métaantimonique $SbO^5,2HO$, contenant 2 équivalents d'eau basique, peut former deux séries de sels :

Les sels neutres $SbO^5,2RO$,
Les sels acides SbO^5,KO,HO.

L'acide antimonique SbO^5,HO ne forme au contraire qu'une série de sels neutres comme l'acide métaphosphorique et comme l'acide azotique. Ils ont pour composition :

$$SbO^5,RO.$$

Les métaantimoniates neutres alcalins sont déliquescents et très solubles. Ils se dissolvent sans altération dans les liqueurs alcalines, mais l'eau pure les transforme en sels acides en s'emparant de la moitié de l'alcali.

Le métaantimoniate acide de potassium est peu soluble dans l'eau à la température ordinaire, plus soluble à chaud. Le bimétaantimoniate de soude est insoluble. On ne peut conserver les dissolutions de bimétaantimoniate de potasse ; elles se transforment progressivement en antimoniate ; ce changement s'accomplit rapidement à l'ébullition.

Les antimoniates alcalins anhydres sont insolubles ; par le contact prolongé de l'eau bouillante ils s'hydratent, en s'unissant à 8 équivalents d'eau ; ils deviennent alors solubles. Enfin, en faisant agir une dissolution d'antimoniate neutre de potasse sur le résidu insoluble provenant de l'action de l'azotate de potasse sur l'antimoine, on parvient à dissoudre celui-ci ; la liqueur abandonne par le refroidissement des cristaux de biantimoniate :

$$2SbO^5,KO.$$

Préparation. — L'antimoniate de potasse neutre s'obtient en chauffant, dans un creuset, un mélange d'antimoine métallique pulvérulent et d'azotate de potasse. On reprend la masse par l'eau froide pour dissoudre l'excès d'azotate

de potasse, puis par l'eau bouillante, qui se charge d'antimoniate neutre après une digestion prolongée. L'évaporation de cette liqueur donne une masse gommeuse d'antimoniate de potasse neutre.

En fondant l'antimoniate gommeux avec un excès de potasse, au creuset d'argent, puis dissolvant la masse refroidie dans une petite quantité d'eau et évaporant dans le vide, on obtient une poudre grenue de métaantimoniate neutre. Au contact de l'eau, ce sel se transforme rapidement en bimétaantimoniate, dont on peut faire usage comme réactif des sels de soude.

Caractères. — On distingue les métaantimoniates des antimoniates à leur propriété de précipiter les sels de soude.

Les dissolutions de ces sels donnent un précipité d'acide antimonique ou d'acide métaantimonieux quand on les précipite par un acide.

Ce précipité se dissout dans l'acide chlorhydrique, et la liqueur obtenue précipite par l'hydrogène sulfuré.

Le nitrate d'argent précipite les dissolutions des antimoniates.

Le précipité est soluble dans l'ammoniaque ; il renferme de l'antimoniate et de l'oxyde d'argent.

Voici une réaction caractéristique qui permet de distinguer l'acide antimonique de l'acide antimonieux ; en présence de l'iodure de potassium et d'un acide minéral étendu, le premier donne un dépôt d'iode :

$$SbO^5 + 5\,HCl + 5\,KI = SbI^3 + I^2 + 5\,KCl + 5\,HO.$$

Avec l'acide antimonieux, au contraire, il ne se sépare pas d'iode :

$$SbO^3 + 3\,HCl + 3\,KI = SbI^3 + 3\,KCl + 3\,HO.$$

CHAPITRE IV

BORATES, CARBONATES, SILICATES.

§ 1er. — BORATES.

Propriétés. — La basicité de l'acide borique ne peut être nettement définie. Si l'on convient de doubler la formule généralement adoptée pour cet acide, et qu'on admette que sa molécule soit réellement représentée par :

$$Bo^2O^6,$$

il paraît résulter de la composition de ses sels alcalins et des quantités de chaleur dégagées dans la saturation de l'acide par les équivalents successifs de base, que l'acide borique doit être envisagé comme bibasique.

Mais il existe des composés beaucoup plus complexes, comparables aux silicates, et qui attestent l'aptitude de l'acide borique à s'accumuler dans les molécules, propriété qui le rapproche de l'acide silicique. On connaît enfin des borates basiques. Signalons quelques-uns de ces composés :

Ebelmen a obtenu un borate basique d'alumine :

$$BoO^3,3Al^2O^3.$$

Rose a décrit les borates :

$$BoO^3,2\,Al^2O^3,3\,HO,$$
$$2\,BoO^3,3Al^2O^3,7\,HO.$$

M. Ditte a obtenu, par la voie sèche, des borates alcalino-terreux ayant pour composition :

$$2\,BoO^3,RO,$$
$$2\,BoO^3,3\,RO,$$
$$3\,BoO^3,2\,RO,$$
$$BoO^3,RO.$$

Cet habile chimiste a préparé en outre, par voie humide, une nombreuse série de borates qui se rapportent aux trois types suivants :

$$4\,BoO^3,MO,n\,HO,$$
$$2\,BoO^3,MO,n\,HO,$$
$$BoO^3,MO,n\,HO.$$

Il a fait connaître, en outre, des sels ammoniacaux tels que :

$$2BoO^3,CuO,2AzH^4O,$$
$$2BoO^3,CuO,3AzH^4O,$$
$$2BoO^3,CuO,4AzH^4O.$$

Enfin M. Ditte a encore réalisé la production de sels doubles : soit par voie sèche et ayant pour composition :

$$(2BoO^3,3RO)\ (2BoO^3,3MgO),$$

soit par voie humide et appartenant au type :

$$(BoO^3,RO),4(BoO^3,AzH^4O),5HO.$$

Les borates alcalins sont solubles dans l'eau ; ces solutions colorent en bleu le papier de tournesol rougi, indice d'une composition partielle de ces sels par l'eau. L'alcool précipite les borates alcalins de leur dissolution aqueuse. Les borates métalliques sont généralement insolubles.

Un grand excès d'eau décompose les borates insolubles en leur enlevant une partie ou la totalité de l'acide borique. C'est ce qui arrive notamment pour les borates de cuivre et d'argent. D'après M. Ditte, le borax donne, dans une solution de nitrate d'argent, un volumineux précipité blanc de borate d'argent :

$$AgO,BoO^3.$$

Lavé à plusieurs reprises à l'eau, ce précipité devient gris en se transformant en oxyde d'argent. L'eau décompose en effet le borate d'argent, dès que sa teneur en acide borique devient inférieure à 1gr,25 par litre, ce qui correspond à 1gr,9 de borax.

Le borax lui-même est décomposé par une grande quantité d'eau, ainsi que l'a démontré M. Rose. Si on ajoute en effet à une dissolution de borax de la teinture de tournesol et quelques gouttes d'acide, de façon à obtenir une coloration rouge, on remarque que la liqueur redevient bleue quand on l'étend d'une grande quantité d'eau.

Étude thermique des borates. — L'acide borique a été nettement caractérisé comme acide faible par les mesures thermiques que M. Berthelot a exécutées sur ses sels alcalins, et notamment sur ses sels ammoniacaux, en présence de proportions diverses d'acide, de base et d'eau. On se propose de faire connaître les résultats principaux de cet important travail.

Voici d'abord les chaleurs dégagées par l'union de l'acide borique avec la soude :

		Cal.	
B^2O^6 (2 éq. = 4 lit.)	+ NaO (1 éq. = 2 lit.), dégage....	+ 11,56	19,82
—	+ 2e éq. NaO....................	+ 8,26	
—	+ 3e éq. NaO....................	+ 0,17	

On remarquera que la chaleur dégagée par le premier équivalent de soude est plus faible que celle qui correspond à la neutralisation des acides forts, qui dégagent de $+ 13^{Cal},7$ à $15^{Cal},7$ par chaque équivalent d'alcali. Le deuxième équivalent de soude dégage moins de chaleur que le premier, phénomène que M. Berthelot attribue à une décomposition partielle du borate bibasique par l'eau en soude libre et borate monobasique. C'est à cette action décomposante de l'eau qu'est sans doute dû l'effet négligeable du troisième équivalent d'alcali; la saturation reste incomplète même en présence d'un excès de base.

Les nombres suivants montrent l'action décomposante de l'eau :

	Cal.
B^2O^6 + aO, en présence de 220 H^2O^2, dégage.....	11,75
— 330 H^2O^2............	11,57
— 440 H^2O^2............	11,13
— 1320 H^2O^2............	10,91

La variation varie donc d'un douzième par la dilution ; elle ne peut être attribuée à l'action de l'eau sur les composants séparés, action qui ne produit qu'un effet thermique insensible.

Le borate bisodique, étendu de 5 volumes d'eau, absorbe $-1^{Cal},45$; le borate trisodique, amené au même degré de dilution, absorbe —1,66. Cette décomposition si marquée, sous l'influence de l'eau, explique la formation de borates de plus en plus basiques, et parfois même la séparation de l'oxyde quand on soumet certains borates métalliques à des lavages répétés.

Voici maintenant les résultats observés par M. Berthelot, dans la neutralisation de l'acide borique par l'ammoniaque :

	Cal.	
B^2O^6 (1 éq. = 4 lit.) + AzH^3 (1 éq. = 2 lit), dégage....	+ 8,93	11,55
— + 2e éq. AzH^3..................	+ 2,62	
— + 3e éq. AzH^3..................	+ 1,05	
	+ 12,62	

La combinaison s'accomplit progressivement; la quantité de chaleur croît d'une façon continue avec la quantité d'ammoniaque, sans lui être proportionnelle.

M. Berthelot a montré que ce phénomène a pour cause l'action décomposante de l'eau, dont on introduit des doses croissantes à mesure qu'on ajoute de nouvelles quantités de la dissolution d'ammoniaque. Les nombres suivants mettent en évidence cet effet de la dilution :

	Cal.
B^2O^6 + AzH^3, en présence de 220 H^2O^2, dégage.....	+ 9,44
— 330 H^2O^2...........	+ 8,93
— 440 H^2O^2...........	+ 8,44
— 1320 H^2O^2...........	+ 7,27

La diminution est d'un huitième quand la proportion d'eau devient six fois plus grande : elle atteste la décomposition progressive du borate d'ammoniaque, sous l'influence d'une masse de plus en plus considérable du dissolvant.

Il n'est pas sans intérêt de reproduire le tableau comparatif des chaleurs de formation des borates de soude et d'ammoniaque pour les dilutions successives :

	$B^2O^6 + NaO$.	$B^2O^6 + AzH^3$.	Différence.
$220H^2O^2$.........	11,75	9,44	2,31
$330H^2O^2$.........	11,50	8,93	2,63
$440H^2O^2$.........	11,13	8,44	2,69
$1320H^2O^2$.........	10,91	7,27	3,64

Voici une remarque importante au sujet de l'écart entre la chaleur de neutralisation de l'acide borique par la soude et par l'ammoniaque respectivement. Avec les acides forts, cette différence est constante pour les divers acides et indépendante de la dilution; elle est d'environ $1^{Cal},3$. Pour l'acide borique, cette différence varie de $2^{Cal},25$ à $3^{Cal},65$; elle augmente avec les proportions d'eau. Il en résulte que la décomposition du borate d'ammoniaque est plus rapide que celle du borate de soude.

Pour le biborate de soude et le biborate d'ammoniaque l'écart est encore plus grand : il atteint $4^{Cal},13$ pour une dilution de $440\,H^2O^2$.

Enfin, le mélange des dissolutions de borate de soude et de borate d'ammoniaque donne lieu à des effets thermiques marqués, conformément à une remarque générale de M. Berthelot relativement à l'action réciproque de deux sels d'un même acide formé par une base différente. On a en effet :

B^2O^6NaO (1 éq. = 4 lit.) + B^2O^6AmO (1 éq. = 4 lit.), absorbent..... — $0^{Cal},26$,

tandis que le mélange de chacune de ces solutions avec son volume d'eau pure absorbe —0,56 pour le sel de soude, et —1,00 pour le sel d'ammoniaque. La différence entre ces nombres atteste une action réciproque entre les deux sels, et achève de prouver leur décomposition partielle.

Préparation. — Les borates alcalins se préparent en neutralisant l'acide dissous par les carbonates. Les borates métalliques s'obtiennent par double décomposition; leur composition varie considérablement avec la concentration et la température.

On doit à M. Ditte deux méthodes générales de préparation par voie sèche et par voie humide. 1° Soit d'abord la *voie sèche :* La fusion de l'acide borique avec un oxyde ou un carbonate métallique ne fournit d'ordinaire que des matières vitreuses, par suite de la grande fusibilité des borates. Pour obtenir des composés définis et cristallisés, M. Ditte introduit les borates amorphes dans un mélange à équivalents égaux de chlorure de potassium et de sodium, fondu au rouge dans un creuset de platine chauffé par le fond. Dans ces conditions, le borate se dissout graduellement dans le fondant, et vient cristalliser dans le haut en formant une couronne à la partie supérieure du bain.

En introduisant du borate de chaux provenant de l'attaque du carbonate par l'acide borique dans le mélange précité, M. Ditte a obtenu le composé :

$$CaO,BoO^3.$$

en ajoutant une quantité convenable de chlorure de calcium au mélange de chlorure alcalin, le sel qui cristallise a pour composition :

$$3\,CaO,2\,BoO^3,$$

L'addition d'acide borique donne au contraire le composé :

$$2\,CaO,3\,BoO^3.$$

Le borate de strontiane amorphe, introduit dans le mélange des chlorures, forme le composé :

$$SrO,2\,BoO^3,$$

En présence d'un excès de strontiane caustique, on obtient :

$$2\,SrO,3\,BoO^3.$$

Le borate de baryte donne deux produits analogues. La magnésie, chauffée au rouge blanc dans un grand excès d'acide borique, fournit de la boracite :

$$3\,MgO,4\,BoO^3.$$

Ce composé se transforme, dans le mélange de chlorures alcalins, en :

$$3\,MgO,2\,BoO^3,$$

si la chaleur n'est pas trop considérable. Au rouge blanc, on obtient du borate neutre de magnésie MgO,BoO^3.

En présence d'un grand excès de chlorure de calcium, il se forme un borate double :

$$4\,BaO^3,3\,CaO,3\,MgO = (3\,CaO,2\,BoO^3),\ (3\,MgO,2\,BoO^3).$$

Avec le chlorure de strontium on obtient un sel cristallisé de même composition, où la chaux est remplacée par la strontiane.

2° M. Ditte a réussi à obtenir par *voie humide*, un certain nombre de borates cristallisés, en se plaçant dans certaines conditions. Le précipité de biborate de chaux, obtenu par double décomposition, n'est pas cristallisé. Mais en ajoutant un lait de chaux à une dissolution saturée d'acide borique, puis filtrant, on obtient une liqueur qui se trouble vers 70 degrés ; le précipité abandonné au contact d'une faible portion de l'eau mère, donne à la longue des cristaux de :

$$2\,BoO^3,CaO,3\,HO.$$

Au contact d'un excès d'eau de chaux, le biborate de chaux amorphe se transforme en prismes de :

$$BoO^3,CaO,7\,HO.$$

La liqueur provenant de la saturation de l'acide borique par un lait de chaux, évaporée lentement, laisse déposer des cristaux ayant pour composition :

$$4\,BoO^3,CaO,12HO.$$

M. Ditte a obtenu, par des artifices analogues, divers borates de strontium, de baryum, de cadmium, de zinc, de nickel, de cobalt. Avec l'hydrate de cuivre, en présence de l'ammoniaque et de l'acide borique, il a réalisé la production des borates cupro-ammoniques cités plus haut (p. 432).

Enfin le borate de zinc obtenu par double décomposition, dissous à saturation dans l'ammoniaque vers 60 degrés, donne naissance à des prismes volumineux du sel double :

$$(BoO^3ZnO),4(BoO^3,AzH^4O),5HO.$$

Caractères. — Les borates alcalins en solution concentrée donnent, avec le nitrate d'argent, un précipité blanc, soluble dans un grand excès d'eau. Quand la dissolution est étendue, et qu'elle renferme moins de $1^{gr},9$ de borax par litre, le borate d'argent est coloré en gris par une quantité d'oxyde d'autant plus forte que la dilution est plus considérable.

Les borates précipitent le chlorure mercurique en brun, par suite de la formation d'un oxychlorure ; quand la liqueur renferme du chlorhydrate d'ammoniaque le précipité est blanc.

Les dissolutions concentrées des borates donnent, avec le nitrate mercureux, un précipité jaune-brun. Les dissolutions étendues agissent par leur base, et donnent un précipité coloré en noir par l'oxyde mercureux.

Les borates ne précipitent pas les dissolutions froides de sulfate de magnésie ; l'action de la chaleur détermine la formation d'un précipité qui disparaît dès que la liqueur est refroidie.

La plupart des sels des métaux lourds donnent avec les borates alcalins des précipités de nuances diverses, qu'il serait fastidieux et inutile d'énumérer.

L'acide borique libre communique à la partie supérieure de la flamme de l'alcool une teinte verte caractéristique. Quand on le volatilise dans la flamme d'un brûleur Bunsen, on distingue au spectroscope trois bandes vertes.

M. Dieulafait, dans un mémoire consacré à l'étude de la diffusion de l'acide borique, indique la méthode suivante :

Il forme à l'extrémité d'un fil de platine un champignon de magnésie, en l'imbibant plusieurs fois de suite de chlorure de magnésium et le portant dans la flamme du brûleur ; une goutte du liquide contenant l'acide borique est alors versée sur le champignon de magnésie, puis on reporte le tout sur la flamme du brûleur. La présence de 25 dix-millièmes de milligramme d'acide borique est nettement accusée, dans ces conditions, par le spectroscope.

Une autre méthode préconisée par M. Dieulafait, consiste à introduire, dans la flamme du brûleur, le mélange salin additionné d'une quantité d'acide sulfurique suffisante pour mettre tout l'acide borique en liberté. La présence d'un borate est alors décelée, par la coloration verte de la flamme. On doit placer le

mélange salin un peu en dehors de la partie visible de la flamme, à une distance de 4 millimètres environ. Cette méthode est plus sensible encore que l'analyse spectrale. Elle permet de reconnaître l'acide borique avec un poids de 1 millième de milligramme.

CARBONATES.

L'acide carbonique doit être envisagé comme bibasique. On connaît en effet deux types de carbonates. Les carbonates neutres :

$$C^2O^4,2\,RO,$$

et les bicarbonates.

$$C^2O^4RO,HO.$$

Il résulte des recherches thermiques de M. Berthelot, recherches qui seront exposés à la page 440, que les bicarbonates alcalins sont beaucoup plus stables que les carbonates neutres. La chaleur de formation du carbonate neutre d'ammoniaque diminue considérablement avec la dilution ; ce sel possède des caractéres tout à fait pareils à ceux du phénate d'ammoniaque. Les carbonates normaux seraient donc les bicarbonates C^2HRO^6, et l'acide carbonique appartiendrait au type mixte acide-alcool, dont l'acide lactique et l'acide salicylique sont les représentants les plus connus.

On connaît un certain nombre de carbonates basiques, parmi lesquels on peut citer la *malachite*:

$$CO^2,2\,CuO,HO,$$

l'*azurite :*

$$2\,CO^2,3\,CuO,HO,$$

et les hydrocarbonates de magnésie :

$$3\,CO^2,4\,MgO,4\,HO,$$
$$4\,CO^2,5\,MgO,5\,HO.$$

Sainte-Claire Deville a décrit un grand nombre de carbonates doubles, formés par l'union d'un carbonate ou d'un bicarbonate alcalin avec un carbonate de magnésie, de cobalt, de nickel, de zinc, de cuivre. Ces sels appartiennent aux types suivants :

$$KO,2\,CO^2,2\,ROCO^2,9\,HO,$$
$$KOCO^2,ROCO^2,4\,HO,$$
$$NaOCO^2,ROCO^2,10\,HO,$$
$$4\,C^2O^4KO,3\,(CO^2\,2\,RO),8\,HO,$$
$$3\,CO^2NaO,8\,CO^2RO,8\,HO.$$

Les carbonates nentres de potasse, de soude, de lithine et d'ammoniaque sont solubles dans l'eau. Les autres carbonates sont insolubles. Tous les carbonates sont insolubles dans l'alcool.

Les bicarbonates alcalins sont moins solubles que les carbonates correspondants. Les bicarbonates de chaux et de baryte sont faiblement solubles; aussi l'eau chargée d'acide carbonique dissout-elle les carbonates alcalino-terreux. Le bicarbonate de magnésie possède une solubilité assez grande pour que les sels de cette base ne soient pas précipités par les bicarbonates alcalins.

Voici les chaleurs de dissolution des carbonates alcalins et de leurs principaux hydrates :

CO^2,KO	$+ 3,3$
$CO^2,KO,\frac{1}{2}HO$	$+ 2,1$
$CO^2,KO,1\frac{1}{2}HO$	$- 0,1$
$2CO^2,KO,HO$	$- 5,3$
CO^2,NaO	$+ 2,8$
CO^2,NaO,HO	$+ 1,2$
$CO^2NaO,10HO$	$- 8,1$
$2CO^2,NaO.HO$	$- 4,3$
$2CO^2,AmO,HO$	$- 6,3$

Les carbonates se décomposent sous l'action de la chaleur, à l'exception des carbonates alcalins et du carbonate de baryte.

Le carbonate ferreux et le carbonate de manganèse, au lieu de se dédoubler comme les autres carbonates en acide carbonique et protoxyde, dégagent un mélange d'oxyde de carbone et d'acide carbonique et laissent un résidu d'oxyde salin. Les protoxydes d'abord formés s'emparent de l'oxygène d'une partie de l'acide carbonique qu'ils réduisent à l'état d'oxyde de carbone.

En présence d'un courant de vapeur d'eau, la décomposition des carbonates est beaucoup plus rapide, parce que l'acide carbonique étant enlevé à mesure de sa formation, il ne peut se former d'équilibre stable conformément au principe des surfaces de séparation. De nouvelles quantités de gaz se séparent continuellement sous l'influence de la dissociation, jusqu'à destruction complète du carbonate.

L'eau peut même transformer les carbonates alcalins en hydrates basiques, par suite de la prépondérance thermique de ces derniers.

Les carbonates de protoxyde de fer et de chrome et le carbonate cuivreux, se transforment rapidement à l'air en oxydes supérieurs, en perdant leur acide carbonique.

L'hydrogène décompose au rouge les carbonates alcalins et alcalino-terreux, avec dégagement d'oxyde de carbone. Les premiers sont transformés en hydrates stables, les seconds en oxydes anhydres. L'action de l'hydrogène sur les carbonates métalliques, donne de l'oxyde de carbone et de la vapeur d'eau; le métal est mis à nu. Toutefois, avec le carbonate de manganèse, on n'obtient qu'un résidu de protoxyde, ce dernier étant irréductible par l'hydrogène.

Le carbone décompose les carbonates qui résistent à l'action de la chaleur seule. C'est ainsi que le carbonate de baryte peut être amené à l'état de baryte caustique.

Avec les carbonates alcalins le métal est réduit. Peut-être cette réaction est-elle due à une faible dissociation des carbonates sous l'action de la température élevée à laquelle on porte le mélange. Elle paraît en effet en contradiction avec le principe du travail maximum, et il semble qu'on doive invoquer ici le travail préliminaire de l'échauffement, à l'aide duquel on rend compte de la plupart des phénomènes endothermiques (voy. p. 118).

Étude thermique des carbonates. — M. Berthelot a fait une analyse très complète des phénomènes thermiques complexes qui accompagnent la formation des carbonates alcalins, et surtout du carbonate et du bicarbonate d'ammoniaque.

En faisant agir des solutions d'acide carbonique, contenant de $1^{gr},820$ à 1,250 de CO^2 par litre, sur des solutions de potasse et de soude, il a trouvé :

				Cal.
CO^2 *dissous*	+ KO	(1 éq. = 2 lit.), dégage.		+ 10,10
$2CO^2$ —	+ KO	—	....	+ 11,00
CO^2 —	+ NaO	—	....	+ 10,25
$2CO^2$ —	+ NaO	—	....	+ 11,11

On a déjà dit que l'influence d'un excès d'acide ou de base est négligeable; il en est de même de la dilution. Ces composés sont donc assez stables en présence de l'eau, bien que légèrement dissociés.

Il n'en est plus de même pour le carbonate d'ammoniaque neutre.

La stabilité du bicarbonate d'ammoniaque en présence de l'eau est comparable à celle des bicarbonates de potasse et de soude, comme l'atteste la faible quantité de chaleur absorbée par sa dilution, ainsi que l'absence d'action thermique des bicarbonates alcalins sur les sels ammoniacaux formés par les acides forts, et du bicarbonate d'ammoniaque sur les bicarbonates alcalins. Enfin, on peut invoquer encore, pour mettre en évidence la stabilité du bicarbonate d'ammoniaque, l'écart thermique entre la formation des bicarbonates de potasse et d'ammoniaque $11,00 - 9,70 = 1^{Cal},30$; cette différence est la même que celle qu'on observe entre les sels de potasse et les sels ammoniacaux à acides forts.

Au contraire, la facilité avec laquelle le carbonate d'ammoniaque neutre se décompose est un indice de son instabilité, instabilité qu'atteste la variation de sa chaleur de formation avec la concentration, la température et les proportions de base. M. Berthelot a trouvé en effet que :

$CO^2 + AzH^3$ en présence de $110H^2O^2$, dégage........		$+ 6^{Cal},17$
$CO^2 + AzH^3$ —	$1100H^2O^2$................	$+ 5^{Cal},35$

La différence est d'un huitième.

Cette réaction dégage +6,1 à 22 degrés et +6,4 à 15 degrés en présence de $118 H^2O^2$.

La quantité de chaleur dégagée varie d'une façon continue sous l'influence d'un excès croissant de base :

		Cal.
$CO^2 + AzH^3$ en présence de	$63\frac{1}{2}H^2O^2$, dégage........	+ 6,40
$CO^2 + 1\frac{1}{2}AzH^3$ —	$72H^2O^2$..................	+ 6,95
$CO^2 + 2AzH^3$ —	$80\frac{1}{2}H^2O^2$................	+ 7,19
$CO^2 + 2\frac{1}{2}AzH^3$ —	$89H^2O^2$..................	+ 7,29
$CO^2 + 3AzH^3$ —	$97\frac{1}{2}H^2O^2$................	+ 7,35
$CO^2 + 3\frac{1}{2}AzH^3$ —	$106H^2O^2$..................	+ 7,39

Le nombre le plus faible (+5,3 pour $CO + AzH^3$ en présence de $1100H^2O^2$) se rapproche de la chaleur de formation du bicarbonate d'ammoniaque dans une liqueur de même concentration (+4,6). On peut en conclure que le bicarbonate représente la limite extrême de la réaction, quand on opère avec une proportion considérable de dissolvant.

La valeur la plus élevée (7,4) se rapproche, au contraire, de la limite supérieure 8,8, qu'on obtiendrait dans l'hypothèse où la différence entre les chaleurs de formation des carbonates neutres de potasse et d'ammoniaque correspondrait à l'écart normal +1,3, entre les sels stables de ces deux bases.

Il semble donc légitime d'admettre que l'union de l'ammoniaque et de l'acide carbonique dissous, mis en présence à équivalents égaux, n'est pas complète. Le carbonate neutre est partiellement dissocié dans ses dissolutions, qui renferment une quantité notable d'ammoniaque libre et de bicarbonate. Ce qui prouve bien qu'il en est ainsi, c'est que le mélange des dissolutions de bicarbonate d'ammoniaque et d'ammoniaque neutre dégage de la chaleur.

Il existe donc un état d'équilibre entre deux systèmes qui donnent lieu à des réactions inverses : le bicarbonate d'ammoniaque et l'ammoniaque qui tendent à former du carbonate neutre et de l'eau, et le carbonate neutre d'ammoniaque et l'eau qui tendent à reproduire le bicarbonate et l'ammoniaque. Partant de l'hypothèse que la formation intégrale du carbonate d'ammoniaque correspond à $+8^{Cal},8$, M. Berthelot a pu calculer, d'après les chaleurs dégagées dans les diverses conditions de température, de dilution et de proportions relatives d'acide et de base, l'état réel d'un certain nombre de systèmes. « En général, il y a dégagement de chaleur quand l'état initial des composants répond à une combinaison moins avancée que l'état d'équilibre ; la réaction est, au contraire, endothermique quand cet état initial répond à une composition moins avancée que l'état d'équilibre. »

La dissociation partielle du carbonate neutre d'ammoniaque, en présence de l'eau, est encore mise en évidence par l'absorption de chaleur qui se produit quand on le mêle avec des dissolutions de carbonates neutres de potasse ou de soude :

		Cal.
CO^3Am (1 éq. = 4 lit.)	+ $\frac{1}{2}CO^3K$ (1 éq. = 2 lit.)......	— 0,86
CO^3Am —	+ $1 Co^3K$ —	— 1,29
CO^3Am —	+ $1\frac{1}{2}CO^3K$ —	— 1,54
CO^3Am —	+ $2CO^3K$ —	— 1,66

Le mélange des dissolutions de carbonate neutre d'ammoniaque et de bicarbonate de potasse dégage jusqu'à $+1^{Cal},06$, en présence d'un excès de carbonate ammoniacal.

Réciproquement, le bicarbonate d'ammoniaque est décomposé par les carbonates alcalins avec une absorption de chaleur qui croît progressivement avec l'excès de carbonate alcalin, et peut atteindre jusqu'à $-2^{Cal},69$.

Le bicarbonate d'ammoniaque dissous, mêlé au carbonate d'ammoniaque neutre, dégage de la chaleur; il en est de même de l'action d'un excès d'ammoniaque sur la dissolution de bicarbonate ammoniacal.

Tous ces phénomènes concourent à démontrer l'état de dissociation des dissolutions du carbonate neutre; elles contiennent de l'ammoniaque libre qui agit sur les bicarbonates de potasse, de soude et d'ammoniaque, pour former quelque dose de carbonate neutre. L'absorption de chaleur observée dans la réaction du bicarbonate d'ammoniaque sur le carbonate de potasse, est due à la formation de bicarbonate de potasse et de carbonate d'ammoniaque neutre; ce dernier réagit ensuite sur le bicarbonate alcalin. L'absorption de chaleur constatée dans le mélange du carbonate de potasse et du bicarbonate d'ammoniaque, doit être attribuée à la décomposition du carbonate d'ammoniaque neutre, formé par double échange. La décomposition n'est d'ailleurs totale qu'en présence de 2 équivalents de carbonate de potasse.

On voit comment tous ces phénomènes complexes deviennent intelligibles par la notion de la dissociation partielle du carbonate d'ammoniaque neutre dans ses dissolutions. Montrons quelles conclusions on peut en tirer.

L'acide carbonique est le premier homologue de la série de l'acide lactique, acide-alcool monobasique. Les bicarbonates C^2HRO^6 seraient donc les carbonates normaux analogues aux lactates; le second équivalent de base des carbonates neutre $C^2R^2O^6$ serait combiné au même titre que dans les alcoolates, composés que l'eau tend à détruire. La chaleur de formation du carbonate neutre diminue avec la dilution et s'accroît par l'addition progressive d'un excès d'ammoniaque; ces variations présentent un parallélisme parfait avec celles qu'on observe dans la formation du phénate d'ammoniaque. Tous ces caractères concourent donc à faire admettre la fonction mixte de l'acide carbonique. Les bicarbonates sont les carbonates normaux, tandis que dans les carbonates considérés comme neutres, le second équivalent est combiné avec un corps qui se comporte comme un phénol.

Préparation. — Les carbonates de soude et de potasse s'obtiennent à l'état de pureté en calcinant un sel alcalin organique. Le carbonate d'ammoniaque se prépare par sublimation, en distillant un mélange de sel ammoniac et de cuivre. La production industrielle du carbonate de soude s'opère d'après deux méthodes :

1° Le procédé Leblanc, qui consiste à calciner dans un four à réverbère un mélange intime de sulfate de soude, de carbonate de chaux, et de charbon de terre;

2° Le procédé dit à l'ammoniaque, basé sur la double décomposition des dissolutions concentrées de sel marin par le bicarbonate d'ammoniaque, et la précipitation du bicarbonate de soude peu soluble.

M. Cloez a reproduit le *natron* ou sesquicarbonate de soude naturel, en soumettant à l'évaporation à l'air libre ou dans le vide une liqueur contenant du chlorure de sodium et du bicarbonate de magnésie.

Sainte-Claire Deville a obtenu le sesquicarbonate d'ammoniaque cristallisé, par l'évaporation spontanée d'une dissolution de carbonate du commerce dans l'ammoniaque concentrée.

Les bicarbonates alcalins se préparent en faisant passer un courant d'acide carbonique dans les dissolutions des carbonates doubles.

Sainte-Claire Deville a obtenu les carbonates doubles signalés plus haut, renfermant un alcali et une base métallique, en laissant tomber goutte à goutte une dissolution d'un sel métallique dans une liqueur contenant un bicarbonate ou un sesquicarbonate alcalin. Le précipité floconneux qui se forme d'abord cristallise au bout de quelques jours.

De Senarmont a réalisé la production d'un certain nombre de carbonates métalliques cristallisés par deux méthodes. La première consiste à produire, dans des tubes scellés et sous l'action de la chaleur, la double décomposition d'une dissolution d'un sel soluble et d'un carbonate soluble ou insoluble, (carbonate de soude ou carbonate de chaux). La seconde méthode consiste à précipiter un sel soluble par un bicarbonate alcalin dans une eau sursaturée d'acide carbonique ; l'appareil est disposé de façon à ce que le gaz carbonique puisse se diffuser lentement sous la pression considérable produite par la haute température à laquelle on le soumet.

De Senarmont a obtenu de cette façon des cristaux de carbonates neutres de magnésie, de fer, de manganèse, de cobalt, de nickel et de zinc, ainsi que de malachite.

M. Debray a réussi à reproduire l'azurite en chauffant, en tubes scellés, une dissolution de nitrate cuivrique en présence de fragments de craie ; l'azotate tribasique d'abord formé se transforme progressivement en azurite.

Caractères. — Les carbonates font effervescence avec les acides, et le gaz qui se dégage trouble l'eau de chaux.

Ils donnent avec le chlorure de calcium et le chlorure de baryum des précipités solubles dans les acides avec dégagement d'acide carbonique.

Ils précipitent la plupart des sels métalliques.

Le précipité obtenu avec le nitrate d'argent est blanc, soluble dans l'ammoniaque et dans les acides.

Les sels des sesquioxydes donnent un précipité d'hydrate, accompagné d'un dégagement d'acide carbonique.

SILICATES.

L'acide silicique hydraté normal paraît correspondre à la formule :

$$SiO^2,2HO.$$

On n'a pu l'isoler, mais il est probable qu'il existe dans les pseudo-solutions provenant de la dialyse des liqueurs renfermant des silicates alcalins.

Par contre, l'hydrate métasilicique :

$$SiO^2,HO,$$

se forme quand on évapore les dissolutions d'hydrate silicique dialysé.

Enfin, il est probable que l'acide métasilicique peut se condenser, à la façon de l'acide métaphosphorique, pour former des molécules complexes d'acides polysiliciques.

On connaît des orthosilicates :

$$SiO^2,2\,RO,$$

correspondant à l'hydrate normal, et des silicates monobasiques qui paraissent dériver de l'hydrate métasilicique.

Enfin, un grand nombre de métasilicates paraissent se rattacher aux acides polysiliciques. Mais dans l'impossibilité où l'on se trouve d'évaluer leur poids moléculaire, on ignore leur constitution véritable. Dans la plupart des cas, on se contente des formules qui expriment le rapport entre les quantités d'oxygène de l'acide silicique et de la base. Ainsi, dans les orthosilicates, ce rapport est 1 : 1 ; il est de 1 : 2 dans les métasilicates ou bisilicates ; de 1 : 3 dans les trisilicates tels que l'orthose ; de 3 : 2 dans les silicates basiques analogues au disthène ; de 3 : 4 dans les silicates basiques appartenant au type de la serpentine et du kaolin.

La fusibilité des silicates est variable. Les silicates alcalins fondent en un verre à la température du rouge sombre. Ils sont d'autant plus fusibles qu'ils renferment une plus grande quantité de base. Les silicates de fer, de manganèse, de plomb, fondent au rouge vif, tandis que les silicates de chaux, de magnésie et d'alumine, sont à peine ramollis par la chaleur intense du feu de forge.

Les silicates multiples sont beaucoup plus fusibles que les silicates simples. Ils fondent à une température inférieure à la moyenne des températures de fusion des silicates simples qui les composent. Cette température est quelquefois plus basse que celle qui correspond à la fusion des silicates les plus fusibles, conformément à une remarque déjà faite à propos de quelques alliages métalliques. Ainsi, les silicates d'alumine des minerais de fer sont infusibles à la température des hauts fourneaux, mais on leur donne de la fusibilité par l'addition d'une proportion convenable de carbonate de chaux, qui agit comme *fondant*, en donnant un laitier formé par un silicate double d'alumine et de chaux. La fabrication du verre repose sur les mêmes principes ; c'est par le mélange d'une proportion convenable d'alcali qu'on rend fusibles les silicates de chaux, d'alumine ou de plomb, qui entrent dans leur composition.

Un certain nombre de silicates éprouvent une transformation remarquable sous l'action de la chaleur. Les silicates alcalins neutres, soumis à la calcination, paraissent se dédoubler en silice et en alcali libre. Les argiles et un certain nombre d'hydrosilicates subissent de même une altération profonde. On connaît les propriétés nouvelles que peuvent acquérir certains silicates par la cuisson, et leur aptitude à faire prise en présence de l'eau. Mais c'est là une question encore enveloppée d'obscurité et dont la discussion ne peut trouver place ici.

Les silicates alcalins sont les seuls qui soient solubles dans l'eau. Les silicates doubles d'alumine et de soude ou de potasse, bien qu'insolubles dans ce dissolvant, sont cependant décomposés à la longue par l'eau ; celle-ci dissout le silicate alcalin et laisse un résidu de silicate d'alumine. C'est à une action de ce genre, facilitée par la trituration, qu'il faut attribuer la formation des couches puissantes d'argiles qu'on rencontre à la surface du globe, et qui proviennent de la désagrégation des roches feldspathiques.

Par une imitation de ce mécanisme, M. Daubrée a réussi à transformer l'orthose en argile, et il a constaté la présence de la potasse dans l'eau qui avait servi à l'expérience.

A une température élevée, un grand nombre de silicates sont attaqués par l'eau. M. Daubrée, en chauffant de l'eau à 320 degrés dans des tubes de verre résistants, a obtenu des aiguilles de wollastonite et de quartz, ainsi que des silicates amorphes. L'eau alcalinisée attaque le verre vers 350 degrés, en donnant naissance à du quartz (de Senarmont, Friedel et Sarrasin).

M. Schlœsing a fait connaître une curieuse propriété des g ariles à base de kaolin. Traitées par un acide afin de dissoudre le carbonate de chaux, après sépa ation du sable, puis lavées et mises en suspension dans de l'eau ammoniacale, elles se comportent comme un agrégat de paillettes cristallines et donnent lieu à des réflexions multiples de la lumière. Ce sont là des argiles cristallisées non plastiques, bien différentes des argiles amorphes.

Ces dernières se comportent d'une manière tout à fait différente. Le traitement à l'eau alcaline, qui a pour but de dissoudre l'acide humique qui en coagulait les particules, les divise à un tel point que le microscope ne montre, dans l'eau qui les tient en suspension, que des corps étrangers. Ce sont de véritables composés colloïdaux. Mises en suspension dans l'eau, elles ne manifestent aucune tendance à se précipiter ; mais il suffit d'introduire une faible quantité d'un acide ou d'un sel dans la liqueur pour les coaguler et déterminer leur précipitation.

Un grand nombre de silicates sont attaqués par l'acide chlorhydrique ; la silice se sépare, tantôt à l'état pulvérulent, tantôt à l'état gélatineux. Quelques hydrosilicates décomposables par les acides, résistent à leur action après avoir été calcinés. Certains silicates anhydres, tels que le grenat, l'idocrase, l'axinite, deviennent au contraire solubles dans les acides, quand ils ont été chauffés au rouge.

L'acide sulfurique attaque la plupart des silicates à une température comprise entre 260 et 300 degrés.

L'acide fluorhydrique et le fluorhydrate d'ammoniaque dissolvent tous les silicates ; les bases sont transformées en fluorures, et la silice est éliminée sous la forme de fluorure de silicium volatil.

Les silicates sont complètement désagrégés par la fusion avec les carbonates alcalins. La masse fondue est soluble sans résidu dans l'acide chlorhydrique.

On peut remplacer les carbonates de soude et de potasse par les carbonates de chaux ou de baryte, mais il faut alors élever la température au rouge blanc.

Préparation. — Les silicates alcalins peuvent s'obtenir à l'état solide, sous la forme de *verre soluble*, en fondant un mélange de silice et de carbonate

alcalin. On ajoute quelquefois du charbon au mélange. Fritzsche a obtenu un silicate de soude cristallisé, par l'évaporation lente d'une dissolution de silice dans la soude caustique.

Les silicates métalliques se forment quand on fond un mélange de silice et de base.

On a reproduit à l'état cristallisé un grand nombre de silicates. Ne pouvant énumérer ici les méthodes variées de synthèse de ces espèces minérales, nous renverrons le lecteur curieux d'approfondir cette intéressante question à l'ouvrage si complet de M. Bourgeois, *Sur la reproduction artificielle des minéraux* (1).

Caractères. — Les silicates alcalins, neutralisés avec précaution par l'acide chlorhydrique, donnent un précipité de silice gélatineuse soluble dans un excès d'acide. On détermine encore la formation de ce précipité par l'addition d'un sel ammoniacal à la liqueur.

Tous les silicates se dissolvent sans résidu dans l'acide fluorhydrique. Chauffés avec un mélange de spath-fluor et d'acide sulfurique dans une cornue de plomb ou de platine, ils dégagent du fluorure de silicium, que l'eau décompose en acide fluosilicique, avec dépôt de silice gélatineuse.

Au chalumeau, avec la perle de borax, ils donnent un verre limpide. Chauffés sur la perle de sel de phosphore, ils donnent naissance à un squelette de silice qui reste suspendu dans le globule en fusion ; d'après H. Rose, la silice ainsi séparée est formée par des lamelles microscopiques de tridymite.

(1) *Encyclopédie chimique*, t. II.

CHAPITRE V

SELS DES ACIDES MÉTALLIQUES.

§ 1er. — SELS DES ACIDES OXYGÉNÉS DU CHROME

CHROMITES.

On trouve dans la nature une combinaison du sesquioxyde de chrome avec les bases; c'est le *fer chromé*. Sa composition est analogue à celle du spinelle; elle peut s'exprimer d'après Abich par la formule :

$$(Cr^2O^3,Al^2O^3), (FeO,MgO.)$$

Ebelmen a reproduit ce composé d'après la méthode générale de synthèse des spinelles, qui consiste à chauffer à une température élevée, le mélange des oxydes avec de l'acide borique; il a pu ainsi l'obtenir exempt d'alumine et de magnésie. L'emploi de cette méthode a permis encore à Ebelmen de préparer les chromites de magnésie, de manganèse et de zinc à l'état cristallisé. La composition de ces produits correspond à la formule générale :

$$Cr^2O^3,RO.$$

M. Gerber obtient ces composés en chauffant au rouge un chlorure métallique anhydre avec du bichromate de potasse :

$$RCl + KO,Cr^2O^6 = KCl + Cr^2O^3,RO + 3O.$$

M. Gerber a préparé, au moyen de cette réaction, les chromites de chaux, de baryte, de magnésie, de zinc, de fer, de cuivre et de plomb. Ce sont des poudres d'une couleur foncée, quelquefois cristallisées, résistant à l'action de l'acide chlorhydrique bouillant.

Il nous suffira d'avoir signalé l'existence et le mode de formation de ces composés. Les aluminates et les ferrites possèdent une constitution et des propriétés analogues; ils appartiennent comme eux à la classe des *spinelles*. Ebelmen les a reproduits à l'aide de sa méthode, aussi avons-nous jugé superflu de consacrer un paragraphe spécial à leur étude.

CHROMATES.

L'acide chromique est monobasique. Il donne des chromates neutres et des chromates acides, qu'on désigne d'ordinaire sous le nom de bichromates.

Les premiers ont pour composition :

$$CrO^3,RO.$$

Les seconds, dont le bichromate de potasse peut être considéré comme le type, renferment :

$$(CrO^3)^2,RO.$$

Mitscherlich a décrit un trichromate de potasse :

$$(CrO^3)^3,KO.$$

Les chromates neutres alcalins et le chromate de magnésie sont solubles ; les chromates alcalino-terreux et métalliques sont insolubles. Les bichromates sont généralement solubles. Voici, d'après M. Berthelot, les chaleurs de dissolution de quelques chromates :

		Cal.
Cr^2O^7K dissous dans 40 fois son poids d'eau	à 11°,6	— 8,51
$Cr^2O^7AzH^4$ —	à 13°,0	— 6,22
CrO^4K + eau		— 2,55

M. Thomsen a trouvé, pour la chaleur de neutralisation de l'acide chromique dissous par la soude et la potasse étendue, +12Cal.,4.

M. Berthelot, en ajoutant un second équivalent de potasse au bichromate dissous, a constaté un dégagement de +11Cal.,6. On en conclut que la formation du bichromate, depuis l'acide et la base, dégage +13,4.

La formation du chromate d'ammoniaque dégage	+ 11Cal,1
Celle du bichromate d'ammoniaque	+ 12Cal,0

On retrouve, entre les chaleurs de formation des sels de potasse et d'ammoniaque, la différence constante (+1,5 à +1,6) déjà signalée.

Rapportée à l'état solide des composants et des composés, la chaleur de formation des chromates devient :

Acide anhydre.

	Cal.
CrO^3 *solide* + KO *solide* = CrO^4K *solide*	+ 47,8
2 CrO^3 *solide* + KO *solide* = Cr^2O^7K *solide*	+ 53,4

Acide hydraté.

$[CrO^3$ *sol.* + HO *sol.*$]$ + KHO^2 *sol.* = CrO^4K *sol.* + H^2O^2 *sol*.... + 29,4
$[2\,CrO^3$ *sol.* + H^2O^2 *sol.*$]$ + KHO^2 = Cr^2O^7K *sol.* + $3\,HO$ *sol*..... + 37,3

Ces nombres sont notablements inférieurs à ceux qui correspondent à la formation des sulfates. Les nombres relatifs à l'acide hydraté sont supérieurs à ceux des acétates.

Les réactions des acides sur les chromates peuvent être prévues, si l'on compare les chaleurs de formation des chromates, des sulfates, des chlorures, depuis les acides dissous, et qu'on les rapporte aux sels anhydres et séparés de l'eau. On a alors :

Chromates.

	Cal.
CrO^3 *dissous* + KO *dissoute* = CrO^4K *solide*.........	+ 15,2
$2\,CrO^3$ *dissous* + KO *dissoute* = Cr^2O^7K *solide*........	+ 21,9

Sulfates.

SO^4H *dissous* + KO *dissoute* = SO^4K *solide*..........	+ 18,8
$2\,SO^4H$ *dissous* + KO *dissoute* = S^2O^8KH *solide*.......	+ 18,1

Chlorure.

HCl *dissous* + KO *dissoute* = KCl *solide*.............	+ 17,9

Acétate.

$C^4H^4O^4$ *dissous* + KO *dissoute* = $C^4H^3KO^4$ *solide*......	+ 10,1

Carbonates.

CO^2 *dissous* + KO *dissoute* = CO^3K *solide*...........	+ 6,8
$2\,CO^2$ *dissous* + KO *dissoute* + HO = C^2O^6KH *solide*...	+ 16,5

D'après ces nombres, c'est, dans tous les cas, la formation du bichromate de potasse qui correspond au maximum thermique. Soit par exemple la réaction de l'acide chlorhydrique : La formation de $2\,(CrO^3,KO)$ dégage $+30^{Cal.},4$, et le changement de ce sel en $2\,KCl$ dégage +35,8, tandis que la formation de $KCl + Cr^2O^7K$ dégage +39,8. Il est aisé de voir qu'il en est de même quand on remplace l'acide chlorhydrique par l'acide acétique ou l'acide carbonique.

Ici, comme dans les cas d'équilibre où la formation du bisulfate de potasse sert de pivot à la réaction, c'est encore un sel acide qui détermine le sens du phénomène, par suite de sa prépondérance thermique. La formation du bichromate, avec séparation de la moitié de la potasse primitivement combinée à l'acide chromique, reste d'ailleurs incomplète en présence d'un acide faible comme l'acide carbonique.

Les chromates des métaux de la dernière section se décomposent quand on les calcine, en se transformant en oxyde de chrome et en oxyde métallique ou en métal. Quand on emploie le chromate mercureux, le mercure se volatilise et il reste de l'oxyde de chrome pur :

$$2\,(CrO^3,Hg^2O) = Cr^2O^3 + O^5 + 4\,Hg.$$

Les chromates neutres de soude et de potasse résistent à l'action de la chaleur. Les chromates acides se transforment en chromates neutres et en sesquioxyde. Le bichromate d'ammoniaque se décompose avec explosion, en donnant du sesquioxyde de chrome, de l'azote et de l'eau :

$$Cr^2O^7,AzH^4 = Cr^2O^3 + Az + 4HO.$$

D'après M. Berthelot, cette combustion interne de l'ammoniaque et de l'acide chromique dégage une quantité de chaleur supérieure à 39 calories.

Les chromates se décomposent quand on les chauffe avec de l'acide chlorhydrique, en dégageant du chlore.

Le bichromate de potasse, chauffé avec l'acide sulfurique, dégage de l'oxygène :

$$(CrO^3)^2KO + 4SO^4H = Cr^2O^3,3SO^3 + SO^4K + 4HO + 3O.$$

Ce mélange est souvent employé en chimie pour l'oxydation des carbures et des alcools, parce qu'il dégage $7^{Cal},1$ de plus que ne le ferait l'oxygène libre. Cette énergie surérogatoire, provenant de la dissolution de l'oxyde de chrome dans l'acide sulfurique, explique l'efficacité du mélange chromique.

Les chromates sont réduits à l'état de sesquioxyde par l'alcool, l'acide iodhydrique, l'acide sulfureux, l'acide sulfhydrique, le chlorure stanneux. M. Berthelot a utilisé un certain nombre de ces réactions pour mesurer la chaleur de formation de l'acide chromique. Il a trouvé que :

	Cal.
(Bichromate) $Cr^2O^7K + 8HCl + 8KI$ dégage.........	$+$ 76,91
(Chromate neutre) $Cr^2O^8K^2 + 6HCl + 8SnCl,HCl$.....	$+$ 119,9
(Bichromate) $Cr^2O^7K + 6HCl + 8SnCl,HCl$..........	$+$ 118,1

On tire de ces diverses expériences des valeurs concordantes pour la formation de l'acide chromique à partir du sesquioxyde ; leur moyenne est $+5^{Cal},3$. M. Thomsen avait trouvé successivement $+6,2$ et $+9,4$ pour la chaleur d'oxydation de l'oxyde de chrome ; mais il faut attribuer cet écart à quelque erreur du savant danois.

Préparation. — Les chromates alcalins se préparent en attaquant le fer chromé par les azotates au rouge vif. En reprenant la masse par l'eau, on obtient une dissolution jaune de chromate ; l'addition d'acide sulfurique étendu à la liqueur en précipite la silice et l'alumine, et fait passer le chromate neutre à l'état de bichromate.

On peut remplacer les alcalis par la chaux dans la désagrégation du fer chromé.

Les chromates insolubles se préparent par double décomposition. Quand on précipite le nitrate de plomb par le chromate de potasse, en présence d'un excès de base, il se forme un chromate basique.

Les bichromates alcalins s'obtiennent, comme on l'a vu plus haut, en ajoutant 1 équivalent d'un acide fort à une dissolution aqueuse de 2 équivalents

de chromate neutre. Les bichromates des autres bases se préparent en traitant par l'acide chromique les précipités insolubles de chromates neutres, ou en ajoutant 1/2 équivalent d'hydrate basique ou de carbonate à une liqueur renfermant 1 équivalent d'acide chromique.

Caractères. — Les chromates solubles donnent, avec un certain nombre de sels métalliques, des précipités caractéristiques :

Avec le nitrate d'argent on obtient un précipité d'un rouge-rubis, faiblement soluble dans l'eau.

L'azotate mercureux forme un précipité orangé qui, desséché et calciné dans un creuset, laisse un résidu de sesquioxyde vert.

L'acétate de plomb donne un précipité jaune, insoluble dans l'acide acétique, soluble dans la potasse.

Le chlorure de baryum donne un précipité d'un jaune pâle, soluble dans les acides forts.

L'eau oxygénée colore en bleu les dissolutions des chromates. L'éther agité avec la liqueur dissout le corps bleu. Cette coloration est passagère, il se dégage bientôt une multitude de fines bulles d'oxygène, et l'oxyde de chrome se précipite en flocons verdâtres.

L'acide chlorhydrique transforme à chaud les chromates en sesquichlorure de chrome avec dégagement de chlore. La liqueur reste longtemps trouble. On accélère beaucoup cette transformation en ajoutant au mélange un réducteur, tel que l'alcool, l'acide sulfureux, l'hydrogène sulfuré. Quand on a recours à ce dernier agent, la liqueur devient laiteuse par suite de la séparation du soufre.

Le sulfhydrate d'ammoniaque détermine immédiatement la formation d'un précipité grisâtre d'hydrate chromique dans les solutions des chromates.

§ 2. — SELS DES ACIDES OXYGÉNÉS DU MANGANÈSE.

MANGANITES.

Propriétés. — Le bioxyde de manganèse, longtemps considéré comme un oxyde singulier, peut cependant s'unir aux bases en proportions définies. Il se comporte comme un véritable *acide manganeux*. M. Gorgeu, qui a signalé le premier les propriétés acides de ce composé, a décrit des manganites alcalins appartenant aux deux types :

$$15\,MnO^2,RO,$$
$$5\,MnO^2,KO.$$

Ils se forment par l'action des dissolutions alcalines sur le bioxyde de manganèse. M. Risler a obtenu depuis, par la voie sèche, des manganites cristallisés appartenant au second type.

Le précipité qui se forme dans la régénération industrielle du bioxyde de

manganèse par l'addition d'un lait de chaux aux résidus de la préparation du chlore, renfermerait, d'après Weldon, un mélange des manganites :

$$2MnO^2,CaO,$$
$$MnO^2,CaO.$$

Le bioxyde de manganèse fonctionnerait donc comme un acide monobasique.

Cette conclusion n'était pourtant pas à l'abri d'objections sérieuses. Le manganite de chaux obtenu par le procédé Weldon, se précipite sous la forme d'un magma boueux, ne présentant aucun des caractères d'un produit défini. On était donc fondé à contester l'existence réelle des composés annoncés par Weldon. Le doute était d'autant plus légitime que, dans des expériences ultérieures, M. Gorgeu avait vainement cherché à produire des manganites alcalins saturés.

Un travail récent de MM. G. Rousseau et A. Saglier a dissipé l'obscurité qui enveloppait cette question. Ils ont réussi à obtenir, par dissociation du manganate, un manganite de baryte très nettement cristallisé, dont la composition correspond à la formule :

$$MnO^2,RO.$$

D'autre part, M. Rousseau a obtenu dans des expériences inédites, une série de manganites neutres à l'aide d'une méthode de synthèse directe.

La capacité de saturation de l'acide manganeux paraît ainsi fixée. Il est monobasique comme ses congénères plus oxydés, l'acide manganique et l'acide permanganique.

M. Gorgeu ayant obtenu un oxyde salin, ayant la composition de la haussmannite, en abandonnant à l'air du protoxyde de manganèse en présence d'une dissolution de potasse, en conclut que l'acide manganeux est bibasique. Il propose d'écrire la formule de la haussmannite de la manière suivante : MnO^2 $2RO$. Mais on peut envisager ce composé comme un sel basique ou plus simplement comme Mn^2O^3,MnO.

Préparation. — M. Gorgeu a obtenu les manganites alcalins amorphes en abandonnant du bioxyde de manganèse au contact d'une dissolution alcaline. Quand le bioxyde a été préparé en décomposant le chlorure par calcination de l'azotate, les manganites formés ont pour composition : $15MnO^2,RO$. Ils correspondent à la formule $5MnO^2,RO$, quand on opère avec l'hydrate précipité à froid.

En calcinant un mélange de permanganate de potasse et d'un chlorure métallique, M. Risler a reproduit les manganites $5MnO^2,RO$ à l'état cristallisé.

Le procédé de MM. Rousseau et Saglier est basé sur la décomposition des manganates avec dégagement d'oxygène, quand on les calcine à une température plus ou moins élevée. En réalisant cette réaction au sein d'un fondant approprié, tel qu'un chlorure du métal correspondant à celui du manganate sur lequel on opère, le manganite se sépare à l'état cristallisé. La température

doit être réglée de façon à ne pas détruire le manganite. Il est probable que c'est là une méthode générale.

Malheureusement les manganates n'ont été obtenus qu'en petit nombre : aussi M. Rousseau a-t-il cherché à trouver un nouveau procédé permettant de former les manganites à partir des éléments. Il y a réussi en fondant le chlorure de manganèse à l'air en présence de l'oxychlorure de la base dont on veut préparer le manganite. Le protoxyde de manganèse formé par double décomposition se suroxyde en donnant un manganate qui se réduit ensuite en manganite. Ce procédé réussit admirablement avec les chlorures alcalino-terreux ; les manganites cristallisent d'une façon très nette. L'auteur cherche en ce moment à étendre cette nouvelle méthode à la production des manganites des métaux lourds (G. Rousseau, *expériences inédites*).

Caractères. — Les manganites se distinguent des manganates correspondants par leur couleur, et par leur résistance à l'action de l'acide azotique étendu. Leur dissolution dans l'acide chlorhydrique présente les caractères des sels de manganèse et de la base combinée au bioxyde.

MANGANATES.

L'acide manganique n'a pas été isolé, mais on connaît un certain nombre de manganates ayant pour formule générale :

$$MnO^3,RO.$$

Ces sels sont généralement colorés en vert. Les manganates alcalins sont solubles; les autres sont insolubles.

La chaleur détruit les manganates en les réduisant à l'état de manganites.

Cette décomposition a déjà lieu au rouge sombre pour les manganates alcalins. Les manganates alcalino-terreux se dissocient beaucoup plus difficilement; le manganate de baryte exige une température de 1500 degrés; le manganate de strontiane présente une résistance moins considérable à l'action du feu, enfin le manganate de chaux se décompose au rouge vif. On voit donc que la stabilité des manganates alcalino-terreux est en raison inverse de l'équivalent du métal qu'ils renferment, conformément à une remarque déjà faite au sujet des manganites (G. Rousseau et A. Saglier).

La présence de la vapeur d'eau abaisse la température de décomposition des manganates alcalins vers 450 degrés. Aussi Tessié du Mottay et Maréchal ont-ils proposé d'utiliser cette réaction pour la préparation industrielle de l'oxygène.

Les manganates fusent comme les azotates et les chlorates, quand on les projette sur des charbons incandescents.

Les dissolutions des manganates alcalins ne sont stables qu'en présence d'un

excès d'alcali. L'eau tend en effet à les dédoubler en permanganates et en bioxyde de manganèse hydraté, en mettant une partie de la base en liberté :

$$3(MnO^3,KO) + 3HO = Mn^2O^7,KO + MnO^2,HO + 2KO.$$

L'intervention d'un acide favorise cette transformation. On a d'ordinaire recours à l'acide carbonique. Mais on doit se garder d'employer l'acide chlorhydrique qui transformerait aussitôt le permanganate formé en chlorure de manganèse avec dégagement de chlore. Tessié du Motay et Maréchal ont proposé de remplacer les acides par des dissolutions de sulfate de magnésie, de chlorure de calcium ou de chlorure de magnésium :

$$3(MnO^3,NaO) + 2MgSO^4 = Mn^2O^7,NaO + 2MgO + MnO^2 + 2NaOSO^4.$$

Stœdeler, en faisant passer du chlore dans une dissolution de manganate de potasse, a réussi à éviter la formation du bioxyde hydraté et à transformer tout le manganèse en permanganate :

$$2(MnO^3,KO) + Cl = KCl + Mn^2O^7,KO.$$

L'acide sulfureux décolore les dissolutions des manganates alcalins en faisant passer le manganèse à l'état de sulfate. L'acide sulfhydrique exerce la même action réductrice, mais le manganèse se sépare à l'état de sulfure mêlé de soufre.

Préparation. — Quand on chauffe à l'abri de l'air un mélange intime de manganèse et de potasse caustique, la masse se colore en vert par suite de la formation d'un manganate. Une partie du bioxyde de manganèse se réduit à l'état de sesquioxyde en cédant son oxygène à une autre portion qui se suroxyde :

$$3MnO^2 + KO = MnO^3,KO + Mn^2O^3.$$

Un procédé plus avantageux consiste à faire passer un courant d'oxygène sur la masse maintenue au rouge sombre (Béchamp).

Enfin Wœhler, Bœttger, Grœger, ont proposé plusieurs méthodes qui consistent à chauffer le bioxyde de manganèse naturel, ou même un sesquioxyde artificiel, en présence d'un alcali mêlé à des sels capables de dégager de l'oxygène, tels que les azotates ou les chlorates :

$$2Mn^2O^3 + 4KO + KOClO^5 = 4(MnO^3,KO) + KCl.$$

C'est un procédé analogue qui sert à la préparation du manganate insoluble de baryte. On chauffe dans un creuset un mélange de bioxyde de manganèse et de nitrate de baryte.

Les autres manganates n'ont pas encore été obtenus.

Caractères. — Les manganates se distinguent par leur couleur verte et par leur transformation en permanganates sous l'action des acides, transformation manifestée par la couleur rouge que prennent les dissolutions.

Ils sont décolorés par les agents réducteurs tels que l'acide sulfureux, l'acide sulfhydrique, les sels ferreux et stanneux, etc.

PERMANGANATES.

L'acide permanganique est monobasique. Il ne donne par suite qu'une série de sels, ayant pour formule générale :

$$Mn^2O^7,RO.$$

Les permanganates sont cristallisables ; ils sont colorés en rouge foncé ou en noir. Les sels de potasse, d'ammoniaque, de baryte et d'argent sont anhydres ; ils sont isomorphes avec les perchlorates. Tous les autres contiennent des quantités variables d'eau de cristallisation ; voici la composition des principaux permanganates :

$$SrO,Mn^2O^7,5\,HO,$$
$$CaO,Mn^2O^7,5\,HO,$$
$$HgO,Mn^2O^7,6\,HO,$$
$$ZnO,Mn^2O^7,6\,HO,$$
$$NiO,Mn^2O^7,6\,HO,$$
$$CdO,Mn^2O^7,7\,HO,$$
$$CuO,Mn^2O^7,8\,HO.$$

Quelques-uns sont inaltérables à l'air, d'autres au contraire sont déliquescents. Ils sont généralement très solubles dans l'eau ; le sel d'argent est presque insoluble. La chaleur de dissolution du permanganate de potasse est égale à $-10^{Cal},2$ (Berthelot). Les dissolutions sont d'un rouge foncé et très altérables; un grand nombre d'entre elles se décomposent d'une façon notable pendant l'évaporation ; c'est ainsi que le permanganate de plomb se dédouble en bioxyde de plomb et en hydrate manganique, et qu'on n'a pu obtenir à l'état solide les permanganates d'alumine, de fer et de mercure.

Les permanganates secs se décomposent sous l'action de la chaleur, en se transformant en manganate et bioxyde de manganèse :

$$Mn^2O^7,KO = MnO^3,KO + MnO^2 + O^2.$$

Cette décomposition s'effectue, d'après M. P. Thénard, vers 240 degrés pour le sel de potasse. D'après les expériences de MM. G. Rousseau et Saglier, il est probable qu'il se forme d'abord un bimanganate, qu'une température plus élevée transforme en bimanganite.

Projetés sur des charbons ardents, ils fusent comme les azotates. Mêlés à du

charbon, à du phosphore ou à du soufre, ils détonnent par la chaleur ou par le choc.

L'acide sulfurique, l'acide azotique, l'acide hydrofluosilicique, déplacent l'acide permanganique de ses combinaisons avec les bases. L'acide chlorhydrique transforme à froid les permanganates en Mn^2Cl^3, mais ce composé se réduit bientôt en protochlorure en dégageant du chlore ; cette réaction s'accomplit beaucoup plus rapidement à chaud. L'équation du phénomène peut alors s'écrire :

$$Mn^2O^7KO + 8HCl = 2MnCl + KCl + 8HO + 5Cl.$$

Les permanganates alcalins sont ramenés à l'état de manganates verts par les alcalis contenant des cyanures ou des azotites. Si la potasse ou la soude est bien pure, la couleur du permanganate n'est pas altérée. Quand l'on chauffe une dissolution très étendue en présence d'un excès d'alcali, le liquide finit par verdir si la quantité d'eau est suffisante pour dissoudre l'oxygène mis en liberté dans la réaction :

$$KO,Mn^2O^7 + KO = 2(MnO^3,KO) + O.$$

Les permanganates sont des oxydants énergiques. Ils se réduisent au contact de l'acide azotique, de l'acide azoteux, de l'acide arsénieux, de l'acide sulfureux, de l'acide iodhydrique et de l'acide sulfhydrique. Ils font passer au maximum d'oxydation les sels ferreux et les sels stanneux, et transforment en chromate le sesquioxyde de chrome dissous dans les alcalis. Ils se décolorent en présence de l'eau oxygénée en donnant un précipité de peroxyde de manganèse hydraté.

L'ammoniaque les décolore avec dégagement d'azote et précipitation d'hydrate manganique. D'après Cloëz et Guignet, il se forme de l'acide azoteux dans cette réaction, quand on opère à froid, et de l'acide azotique si le permanganate a été préalablement chauffé.

Préparation. — Les permanganates alcalins s'obtiennent par l'action des acides sur les manganites. On a recours d'ordinaire à l'action de l'acide carbonique ou de l'acide sulfurique. On a vu que Stœdeler, en faisant agir le chlore sur les manganates, les transforme en permanganates sans précipitation de bioxyde.

Pour obtenir les autres permanganates, Mitscherlich avait recours au permanganate d'argent, qu'il préparait par double décomposition. Le permanganate d'argent peu soluble était ensuite trituré au sein d'une dissolution du chlorure du métal dont on voulait produire le permanganate. Il se formait ainsi du chlorure d'argent insoluble et un permanganate qui restait en dissolution.

Mitscherlich avait cherché à remplacer le permanganate d'argent par le permanganate de baryte plus soluble ; mais, pour préparer ce sel, il fallait passer par le permanganate d'argent. C'est en vain que l'illustre chimiste avait cherché

à décomposer le permanganate de potasse par le chlorate de baryte; il ne se produit pas de double échange entre les bases et les acides, ainsi qu'on aurait dû s'y attendre si les lois de Berthollet présentaient le caractère de généralité qu'on leur attribuait autrefois.

La préparation du permanganate de baryte a été réalisée par MM. G. Rousseau et B. Bruneau. Leur méthode permet d'obtenir facilement de grandes quantités de ce sel. A une dissolution contenant du permanganate de potasse on ajoute un poids connu d'acide hydrofluosilicique à 30 degrés Baumé. On sépare le fluosilicate de potasse par filtration, et on ajoute à la liqueur claire de l'hydrate de baryte finement broyé, en quantité nécessaire pour neutraliser l'acide permanganique libre et l'acide hydrofluosilicique en excès. Le fluosilicate de baryte se précipite. La liqueur filtrée, puis évaporée, laisse déposer le permanganate de baryte en cristaux très nets et parfois très volumineux. A l'aide du sel de baryte on peut préparer, par double décomposition, la plupart des permanganates.

Caractères. — On reconnaît les permanganates à la teinte rouge foncé de leur dissolution et à leur facile décoloration sous l'influence des agents réducteurs, tels que l'acide sulfureux, le chlorure stanneux, les sels ferreux.

La potasse du commerce fait virer cette couleur au vert; l'ammoniaque les décolore avec formation d'un précipité brun de bioxyde.

Le sulfhydrate d'ammoniaque en précipite du sulfure de manganèse.

Ils donnent un dégagement d'oxygène quand on les chauffe avec l'acide sulfurique, et de chlore quand on les fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique.

§ 3. — VANADATES.

Propriétés. — L'acide vanadique anhydre a pour formule VaO^5; sa composition est comparable à celle de l'acide phosphorique. Comme ce dernier, il peut donner naissance à plusieurs hydrates :

L'acide métavanadique....... VaO^5,HO,
L'acide pyrovanadique....... $VaO^5,2HO$.

On ne connaît pas l'hydrate correspondant à l'acide orthophosphorique, mais on a préparé les orthovanadates qui en dérivent :

$$VaO^5,3RO;$$

ainsi que des composés plus complexes :

Les divanadates............. $2\,VaO^5,RO$
Et les trivanadates.......... $3\,VaO^5,RO$.

A l'état dissous, les métavanadates sont plus stables que les orthovanadates. C'est le contraire qui a lieu pour les sels solides, puisque les orthovanadates se

forment dans la fusion de l'acide vanadique avec les alcalis ou les carbonates alcalins.

Les métavanadates alcalins sont blancs ou jaunes; ils sont peu solubles dans l'eau. Les vanadates des métaux lourds, les sels de plomb et de baryte exceptés, sont insolubles. Les sels alcalins précipitent les métavanadates de leurs dissolutions.

Les orthovanadates ne subsistent pas à l'état dissous, ils se dédoublent en alcali libre et en pyrovanadates.

Les vanadates résistent à l'action de la chaleur. Les acides tels que l'acide acétique les transforment en bivanadates et en trivanadates. L'acide nitrique en sépare l'acide vanadique sous la forme d'un précipité brun. L'acide chlorhydrique produit un dégagement de chlore, et détermine la séparation d'acide hypovanadique VaO^4.

Les vanadates sont réduits par la lumière en présence des corps organiques; leur dissolution se colore en bleu. L'acide sulfureux exerce une action réductrice analogue.

Préparation. — Le vanadate d'ammoniaque sert de point de départ pour la préparation de tous les vanadates. On l'obtient lui-même, en dissolvant l'acide vanadique dans l'ammoniaque et évaporant en présence d'un excès d'ammoniaque, ou bien en fondant l'oxyde ou le sulfure de vanadium avec de l'azotate de potasse, reprenant par l'eau, et ajoutant du sel ammoniac à la dissolution; le métavanadate se précipite.

La dissolution de métavanadate d'ammoniaque peut fournir les autres vanadates par double décomposition. On peut encore précipiter l'acide vanadique par l'acide azotique et redissoudre le précipité dans la potasse ou dans la soude.

Caractères. — Indiquons quelques réactions des métavanadates et des orthovanadates :

La dissolution de métavanadate d'ammoniaque se colore en noir intense par l'addition de quelques gouttes de teinture de noix de galles ; cette coloration noire vire au bleu par les acides et disparaît en présence du chlore.

Le métavanadate sec, chauffé dans un creuset couvert, se décompose en dégageant de l'ammoniaque et laisse un résidu d'oxyde noir.

Les métavanadates sont précipités en jaune clair par les sels de cuivre.

L'orthovanadate de soude donne un précipité vert-pomme avec le sulfate de cuivre.

Les sels ferriques y déterminent un précipité gélatineux jaune brun, insoluble dans l'acide acétique.

Les sels ferreux et les sels de manganganèse donnent un précipité gris ;

Les sels de cobalt, un précipité brun grisâtre ;

Les sels de nickel, un précipité jaune cristallin ;

Les sels mercuriques, un précipité jaune orangé.

§ 4. — STANNATES. MÉTASTANNATES.

Berzelius signala le premier l'existence de deux modifications isomériques des hydrates de bioxyde d'étain. M. Fremy, en reprenant l'étude des combinaisons cristallisées que l'oxyde d'étain forme avec les bases, découvrit que les deux acides stanniques ne possèdent pas le même équivalent. L'acide stannique, obtenu en précipitant une solution de bichlorure d'étain par l'ammoniaque ou un carbonate alcalin, a pour composition :

$$SnO^2,HO,$$

après avoir été séché à 100 degrés.

L'acide métastannique, provenant de l'attaque de l'étain par l'acide azotique concentré, a pour formule :

$$Sn^5O^{10},10\,HO.$$

Desséché dans le vide, il se transforme en

$$Sn^5O^{10},5\,HO.$$

L'hydrate stannique récemment précipité est soluble dans les alcalis, avec lesquels il forme des stannates :

$$SnO^2,RO.$$

L'acide métastannique se dissout à froid dans les liqueurs alcalines, en donnant des métastannates :

$$Sn^5O^{10},RO,4\,HO.$$

Les stannates alcalins sont cristallisables, très solubles dans l'eau. Les autres stannates sont insolubles. Ils ont une réaction alcaline. Leur dissolution paraît se transformer à la longue en alcali et en métastannate ; elle est précipitée par la plupart des sels solubles.

Les stannates alcalins, calcinés au rouge, se déshydratent en se transformant en une poudre blanche peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante. L'action prolongée de la chaleur rouge les transforme en métastannates et en alcali libre.

Les métastannates de potasse, de soude et d'ammoniaque sont solubles dans l'eau ; les autres métastannates sont insolubles. L'alcool précipite les métastannates alcalins de leurs dissolutions. L'addition de fragments d'alcali caustique à la liqueur détermine la précipitation des métastannates, qui sont insolubles en présence d'un excès d'alcali.

Les métastannates sont incristallisables. Leurs dissolutions sont très alcalines ; elles précipitent de l'acide métastannique quand on y verse un acide. Chauffés avec les alcalis, les métastannates se transforment en stannates. Cette transformation s'accomplit, à froid, en quelques jours, en présence d'une dissolution très concentrée de potasse.

Préparation. — Les stannates alcalins s'obtiennent en dissolvant l'acide stannique dans la potasse ou la soude aqueuse, ou par la fusion de l'acide stannique ou métastannique avec un alcali. Les stannates insolubles se préparent par double décomposition.

Les métastannates se forment, comme on l'a vu, en dissolvant l'acide métastannique dans les dissolutions froides des alcalis caustiques. On les précipite ensuite par l'addition d'un excès d'alcali. Les métastannates insolubles se préparent par double décomposition.

Caractères. — Les solutions étendues des stannates et des métastannates, sursaturées par un acide, donnent un précipité de l'hydrate stannique dont ils dérivent. Les deux hydrates ainsi précipités peuvent se distinguer facilement l'un de l'autre. L'acide stannique est soluble dans les acides concentrés, dans la potasse et dans l'ammoniaque. L'acide métastannique est au contraire difficilement soluble dans les acides; il se dissout dans l'acide sulfurique, mais il se précipite à l'ébullition.

La coloration jaune que prend l'acide métastannique au contact du protochlorure d'étain est tout à fait caractéristique de cet hydrate ; elle permet de le distinguer facilement de l'acide stannique.

Ajoutons que l'acide métastannique, fondu avec un alcali, se transforme en stannate. En reprenant la masse par l'eau, précipitant l'acide stannique par un acide, puis redissolvant ce précipité dans l'acide chlorhydrique, on obtient une dissolution de chlorure stannique qui présente tous les caractères des sels d'étain au maximum.

§ 5. — MOLYBDATES, TUNGSTATES, URANATES.

MOLYBDATES.

L'acide molybdique forme avec l'eau un hydrate MoO^3,HO ou $Mo^2O^6,2HO$, comparable à l'acide sulfurique monohydraté. Les molybdates normaux ont pour constitution

$$MoO^3,RO.$$

Mais l'histoire des molybdates se trouve prodigieusement compliquée, par suite de la propriété de l'acide molybdique de s'accumuler dans les molécules

à la façon de l'acide silicique. Aussi a-t-on décrit un grand nombre de polymolybdates appartenant à divers types, dont voici les principaux :

Les bimolybdates...... $(MoO^3)^2,NaO$,
Les trimolybdates...... $(MoO^3)^3,KO + 3HO$,
Les quadrimolybdates... $(MoO^3)^4,NaO + 17HO$,

et les molybdates acides plus complexes :

$$7MoO^3,3KO + 4HO$$
$$8MoO^3,KO + 13HO.$$

Les molybdates alcalins et le molybdate de magnésie sont solubles dans l'eau. Les autres molybdates sont insolubles ; aussi les solutions des molybdates alcalins précipitent-elles la plupart des sels métalliques.

L'hydrogène sulfuré les colore en brun, puis en précipite du sulfure de molybdène soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque.

Le ferrocyanure et le ferricyanure de potassium y forment un précipité d'un rouge brun.

Les réducteurs tels que l'acide sulfureux, le chlorure stanneux, l'étain et le zinc métalliques, donnent, en présence de l'acide chlorhydrique, une coloration bleue, passant au vert, puis au brun. L'addition d'un molybdate alcalin à la liqueur brune en précipite du molybdate de molybdène bleu, Mo^2O^5.

PHOSPHOMOLYBDATES.

On sait depuis longtemps que la dissolution de molybdate d'ammoniaque précipite les phosphates en jaune. Cette réaction avait été signalée par Svanberg et Struve comme caractéristique des phosphates. Mais c'est aux beaux travaux de M. Debray que nous sommes redevables de nos connaissances actuelles sur les phospho-molybdates.

En traitant le précipité jaune par l'eau régale, l'ammoniaque unie à l'acide complexe est détruite, et la liqueur concentrée donne une cristallisation d'acide phosphomolybdique qui renferme :

$$20MoO^3,PO^5 + 25HO.$$

Cet acide donne des sels bien définis, dont la composition peut se représenter par la formule générale

$$20MoO^3,PO^5,3RO.$$

M. Debray a préparé les phosphomolybdates de potasse, d'ammoniaque, de thallium et d'argent.

Chauffés avec les dissolutions alcalines, les phosphomolybdates se transforment en molybdates, et en phosphomolybdates d'un nouveau type :

$$5\,MoO^3,PO^5,3\,RO.$$

Ces sels sont incolores et solubles dans l'eau. Traités par un excès d'acide, ils repassent à l'état de molybdates jaunes, en abandonnant les trois quarts de l'acide phosphorique auquel ils étaient combinés. L'équation suivante représente cette transformation :

$$4(PO^5,5\,MoO^3) + 12\,HO = 3(PO^5,3HO) + 20\,MoO^3,PO^5,3\,HO.$$

L'acide générateur des phosphomolybdates blancs n'a pu être isolé, en raison de sa grande instabilité.

SILICOMOLYBDATES.

Les silicomolybdates ont été découverts par M. Parmentier. Il les a obtenus en mélangeant une dissolution acide de molybdate d'ammoniaque et d'un silicate d'ammoniaque dissous dans l'acide nitrique.

Ces sels ont pour formule générale :

$$SiO^2,12\,MoO^3,2\,RO.$$

Leur composition est donc comparable à celle des silicotungstates de M. Marignac.

Les silicomolybdates alcalins sont jaunes et solubles dans l'eau. Les sels de thallium et de rubidium sont peu solubles ; celui de cœsium est tout à fait insoluble ; on a donc là un moyen précieux pour reconnaître ce métal.

Les silicomolybdates jaunes sont détruits par les acides minéraux bouillants. Fondus avec les carbonates alcalins, ils donnent de la silice cristallisée à l'état de quartz ou de tridymite, selon la température à laquelle a été porté le mélange. Traités par une solution d'ammoniaque ou d'un carbonate alcalin, ils se décomposent en laissant déposer une partie de leur silice et en se transformant en molybdates.

M. Parmentier a obtenu des silicomolybdates blancs, peu solubles, en attaquant la silice gélatineuse par les molybdates très acides. Ces composés se forment encore quand on chauffe, au-dessus de 100 degrés, de la silice gélatineuse avec des molybdates précipités par les acides bouillants ; ils sont peu solubles, aussi leur purification est-elle très difficile.

TUNGSTATES.

Les tungstates se rattachent à deux types principaux, les tungstates proprement dits et les métatungstates.

Tungstates. — Les premiers dérivent de l'hydrate tungstique normal WO^3, HO, qui forme des tungstates neutres :

$$WO^3,RO,$$

et des tungstates acides ou paratungstates :

$$12\,WO^3,5\,RO.$$

Les tungstates neutres alcalins et le tungstate de magnésie sont les seuls qui soient solubles dans l'eau. Ces dissolutions sont décomposées à chaud par les acides minéraux, qui en précipitent l'acide tungstique ; l'acide phosphorique se précipite. A froid, les acides transforment les tungstates en métatungstates.

Les tungstates alcalins se préparent par l'union directe de l'acide ou de la base ; on peut employer indifféremment la voie humide ou la voie sèche.

Les tungstates alcalins précipitent les dissolutions des sels métalliques.

Ils donnent un précipité brun, soluble dans un excès d'eau, avec le ferrocyanure de potassium.

Leur dissolution additionnée d'acide chlorhydrique se colore en bleu, en présence d'une lame de zinc.

Métatungstates. — Les métatungstates dérivent de l'acide métatungstique $4\,WO^3,HO$. Ils ont pour formule générale :

$$WO^3,RO,3\,WO^3.$$

Les métatungstates sont solubles. M. Marignac a obtenu les sels alcalins en ajoutant un excès d'acide tungstique aux tungstates neutres, ou bien en versant de l'acide phosphorique dans la dissolution du tungstate alcalin jusqu'à ce uue le précipité cesse de se redissoudre.

Les solutions des métatungstates alcalins ne donnent de précipité qu'avec les sels mercureux et les sels de plomb. Elles ne sont pas précipitées par le ferrocyanure de potassium. Préalablement acidulées par l'acide chlorhydrique, elles se colorent en bleu au contact d'une lame de zinc. Elles donnent avec les alcaloïdes des précipités d'une insolubilité remarquable.

SILICOTUNGSTATES.

C'est Laurent qui a signalé le premier l'existence de ces composés, qu'il considérait comme dérivant de l'acide *ferritungstique* et de l'acide *ferrimanganitungstique*. En réalité c'étaient là des silicotungstates impurs.

M. Marignac, en reprenant l'étude de cette question, a découvert qu'en faisant dissoudre la silice gélatineuse dans les tungstates alcalins, on obtient trois séries de sels : les silicotungstates ainsi que leurs isomères, les tungstosilicates, dérivés de l'acide

$$SiO^2,12\,WO^3,4\,HO,$$

et les silicodécitungstates correspondant à l'acide

$$SiO^2,10\,WO^3,4\,HO.$$

Silicotungstates. — M. Marignac a décrit des silicotungstates quadribasiques, tribasiques, bibasiques, monobasiques et sesquibasiques :

$$SiO^2,12\,WO^3,4\,RO + n\,Aq.$$
$$SiO^2,12\,WO^3,3\,RO,HO + n\,Aq.$$
$$SiO^2,12\,WO^3,2\,RO,2\,HO + n\,Aq.$$
$$SiO^2,12\,WO^2,RO,3\,HO + n\,Aq.$$
$$2\,(SiO^2,12\,WO^3)^2,3\,RO,5\,HO + n\,Aq.$$

Les silicotungstates sont généralement cristallisables. Toutefois, les sels ammoniacaux se déposent de leurs dissolutions sous la forme de mamelons opaques, ne présentant aucune apparence de forme cristalline. Ils sont solubles dans l'eau, à l'exception du sel mercureux à l'aide duquel M. Marignac a isolé l'acide silicotungstique, en octaèdres quadratiques, remarquables par leur grosseur et leur éclat.

Les acides ne décomposent pas les silicotungstates, ils les ramènent seulement à l'état de sels acides. Par contre, les alcalis les décomposent en séparant la silice. Les silicotungstates d'ammoniaque, portés à l'ébullition en présence d'un excès d'ammoniaque, se décomposent en se transformant en un mélange de tungstate acide d'ammoniaque qui se précipite, et de silicodécitungstate qui se dissout dans la liqueur.

M. Marignac prépare les silicotungstates alcalins en projetant, par petites portions, un tungstate acide alcalin dans de l'eau bouillante contenant de la silice gélatineuse, et maintenant la neutralité de la liqueur par l'addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique.

L'acide silicotungstique s'obtient en décomposant le sel mercureux par l'acide chlorhydrique ; en le neutralisant par les carbonates ou les hydrates basiques, on obtient les silicotungstates des métaux lourds.

Tungstosilicates. — Quand on évapore à sec une dissolution d'acide silicodécitungstique, elle se transforme en acide tungstosilicique isomère de l'acide silicotungstique. Il se dépose en même temps un peu de silice.

Cet acide se combine aux bases et décompose énergiquement les carbonates. Les tungstosilicates sont très solubles; quelques-uns sont incristallisables. M. Marignac n'a pu découvrir aucun caractère propre à différencier ces sels des silicotungstates. Ces derniers se forment toujours en petite quantité dans la préparation des tungstosilicates; on les en sépare par cristallisation.

Silicodécitungstates. — Les silicodécitungstates saturés sont quadribasiques; ils ont pour formule générale :

$$SiO^2,10\,WO^3,4\,RO + n\,Aq.$$

M. Marignac a décrit, en outre, des sels bibasiques.

Les silicodécitungstates alcalins sont très solubles; ils cristallisent difficilement. Les silicodécitungstates des métaux lourds sont insolubles.

Le sel ammoniacal sert à la préparation de tous les autres. On l'obtient en faisant bouillir le tungstate acide d'ammoniaque, en présence de silice gélatineuse. Le silicodécitungstate d'ammoniaque est précipité par l'azotate mercureux, et ce sel insoluble bien lavé est décomposé par l'acide chlorhydrique. La dissolution d'acide silicotungstique ainsi formée est saturée par les carbonates ou les bases.

BOROTUNGSTATES.

M. Klein a découvert deux séries de borotungstates. En faisant bouillir une dissolution renfermant du tungstate neutre de soude et de l'acide borique, on obtient une liqueur qui, débarrassée par refroidissement des borates sodiques, puis concentrée et additionnée d'acide chlorhydrique, donne un dépôt cristallin de boroquatuordécitungstate bisodique :

$$14\,WO^3,BoO^3,2\,NaO,4\,HO + 25\,Aq.$$

à l'aide duquel on prépare divers borotungstates pouvant contenir jusqu'à 5 équivalents de base.

Les sels précédents, additionnés d'acide chlorhydrique et portés à l'ébullition, donnent un précipité jaune d'hydrate tungstique, et se transforment en tungstoborates dérivés de l'acide tungstoborique

$$9\,WO^3,BoO^3,2\,HO + 23\,Aq.$$

Cet acide est bibasique; il donne des sels neutres et des sels acides, remar-

quables par leur grande solubilité, à l'exception du sel mercureux et des sels d'argent et de thallium.

Les solutions des tungstoborates possèdent une densité considérable : celle du sel de cadmium peut atteindre 3,281 à 19 degrés, aussi l'auteur a-t-il proposé de l'appliquer à l'analyse immédiate des roches.

URANATES.

Propriétés. — L'oxyde uranique U^2O^3 est un oxyde indifférent. Il se comporte comme une base en présence des acides, et comme un acide en présence des bases. Les composés formés par l'union de l'oxyde avec les bases portent le nom d'uranates. D'après un travail récent de M. Ditte, les uranates se rapportent aux trois types suivants :

$$U^2O^3,RO,$$
$$2U^2O^3,RO,$$
$$2U^2O^3,3RO.$$

Les uranates sont jaunes et insolubles. Obtenus par la méthode de M. Ditte, ils sont nettement cristallisés. Les acides les dissolvent en les décomposant. Chauffés dans un courant d'hydrogène, ils se décomposent.

Préparation. — On les prépare sous la forme de précipités amorphes, en précipitant les sels uraniques par les bases alcalines ou alcalino-terreuses. M. Ditte les a obtenus à l'état cristallisé, en chauffant les chlorures des métaux correspondants avec de l'oxyde d'urane vert dans un creuset de platine chauffé par le fond ; l'uranate formé donne naissance, vers la surface supérieure de la masse, à un anneau de cristaux. Il se forme en même temps un mélange d'oxydes cristallisés UO et U^4O^5. On peut empêcher la séparation de ces oxydes en ajoutant un carbonate alcalin ou un chlorate au mélange. Quand on opère la fusion avec les chlorures alcalino-terreux, l'addition du chlorate produit un uranate acide $2U^2O^3,RO$. Enfin l'attaque de l'oxyde vert d'uranium par le chlorate de plomb donne naissance au composé $3U^2O^3,PbO$.

Caractères. — On reconnaît les uranates en les dissolvant dans les acides qui les transforment en sels uraniques. Ceux-ci précipitent en noir par le sulfhydrate d'ammoniaque ; ils sont réduits en sels uraneux verts par l'acide sulfhydrique, donnent un précipité jaune, soluble dans un excès de réactif, avec les carbonates et les bicarbonates alcalins, un précipité jaune insoluble dans un excès avec le cyanure de potassium, et un précipité rouge brun foncé avec le ferrocyanure de potassium.

BIBLIOGRAPHIE

BAUBIGNY. — Détermination des équivalents des métaux à l'aide de leurs sulfates. *Comptes rendus*, t. XCVII, p. 854.

BERTHELOT. — Recherches thermiques sur la formation de l'acide chlorique et des chlorates. *Ann. de chim. et de phys.* [5], t. X, p. 377.

— Recherches thermiques sur l'acide hydrosulfureux. *Ann. de chim. et de phys.* [5], t. X, 377.

— Recherches sur l'acide iodique. *Ann. de chim. et de phys.* [5], t. XIII, p. 20.

— Sur l'acide persulfurique. *Ann. de chim. et de phys.* [5], t. XIV, p. 345.

— Recherches sur l'acide perchlorique. *Ann. de chim. et de phys.* [5], t. XXVII, p. 214.

— Recherches sur les sulfites alcalins. *Ann. de chim. et de phys.* [5], t. I, p. 73.

— Décomposition pyrogénée du sulfite de potasse. *Ann. de chim. et de phys.* [5], t. I, p. 78.

— Sur les hyposulfites alcalins. *Ann. de chim. et de phys.* [5], t. I, p. 79.

— Sur les métasulfites. *Ann. de chim. et de phys.* [5], t. I, p. 81.

— Recherches sur les chromates. *Ann. de chim. et de phys.* [5], t. I, p. 92.

— Chaleur de formation de l'acide chromique. *Ann. de chim. et de phys.* [5], t. I, p. 101.

BERTHELOT et LOUGUININE. — Recherches thermiques sur les phosphates. *Ann. de chim. et de phys.* [5], t. IX, p. 23.

— Sur la constitution des phosphates. *Ann. de chim. et de phys.* [5], t. IX, p. 33.

BERTHELOT et OGIER. — Recherches sur les hypoazotites. *Comptes rendus*, t. XCVI, p. 30 et 84.

BERTHELOT et VIEILLE. — Sur la chaleur de formation du perchlorate de potasse. *Ann. de chim. et de phys.* [5], t. XXVII, p. 225.

BOUSSINGAULT. — Action décomposante d'une haute température sur quelques sulfates. *Ann. de chim. et de phys.* [4], t. XII, p. 419.

CHANCEL et DIACON. — Sur les réactions et la génération des acides de la série thionique. *Comptes rendus*, t. LVI, p. 710.

CHEVILLOT et EDWARDS. — Sur le caméléon minéral. *Ann. de chim. et de phys.* [2], t. IV, p. 287 et t. VIII, p. 337.

CLOEZ. — Production artificielle de natron ou carbonate de soude. *Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 1446.

DEBRAY. — Mémoire sur la production d'un certain nombre de phosphates et d'arséniates naturels. *Ann. de chim. et de phys.* [3], t. LXI, p. 419.

— Recherches sur les combinaisons de l'acide molybdique et de l'acide phosphorique. *Comptes rendus*, t. LXVI, p. 704.

— Sur l'azurite artificiel. *Comptes rendus*, t. XLIX, p. 218.

M. DELAFONTAINE. — Recherches sur la composition des molybdates alcalins. *Arch. des Sc. phys. de Genève* (1865).

— Recherches sur quelques molybdates et sur les principaux fluoxymolybdates. *Bull. Soc. chim.*, t. IV, p. 257.

H. DEVILLE. — Mémoire sur les combinaisons des carbonates métalliques avec les carbonates alcalins et ammoniacaux. *Ann. de chim. et de phys.* [3], t. XXXIII, p. 75.

— Mémoire sur la forme et la composition des sels ammoniacaux. *Ann. de chim. et de phys.* [3], t. XL, p. 87.

DIEULAFAIT. — L'acide borique. *Ann. de chim. et phys.* [5], t. XII, p. 218.

DITTE. — Recherches sur l'action exercée par les azotates métalliques sur l'acide azotique monohydraté. *Ann. de chim. et phys.* [5], t. XVIII, p. 320.

— Production par voie sèche de quelques borates cristallisés. *Comptes rendus*, t. LXXVII, p. 783 et 892.

— Recherches sur la production des borates cristallisés par voie humide. *Ann. de chim. et de phys.* [5], t. XXX, p. 248.

— Recherches sur l'uranium. *Ann. de chim. et de phys.* [6], t. I, p. 338.

E. DIVERS. — Sur l'existence et la formation des sels de l'oxyde d'azote. *Bull. Soc. chim.*, t. XV, p. 176.

— Action de la chaleur sur l'azotate d'argent. *Bull. Soc. chim.*, t. XV, p. 178.

EBELMEN. — Sur une nouvelle méthode pour obtenir des combinaisons cristallisées par la voie sèche. *Ann. de chim. et de phys.* [3], t. XXII, p. 211 et t. XXXIII, p. 34.
ETARD. — Sur la préparation des azotites alcalins. *Bull. Soc. chim.*, t. XXVII, p. 434.
FERNLUND. — Sur la capacité de saturation de l'acide hyperiodique. *Bull. Soc. chim*, t. VIII, p. 32.
— Recherches sur les hydrates. *Ann. de chim. et de phys.* [3], t. XXIII, p. 385.
FORDOS et GÉLIS. — Sur un nouvel acide du soufre. *Ann. de chim. et de phys.* [3], t. VI, p. 484.
— Sur les acides du soufre. *Ann. de chim. et de phys.*, t. VIII, p. 346 et t. XXII, p. 66.
— Sur les acides thioniques. *Ann. de chim. et de phys.* [3], t. XXVIII, p. 451.
FREMY. — Recherches sur les acides métalliques. *Ann. de chim. et de phys.* [3], t. XII, p. 499.
— Recherches sur une nouvelle série d'acides formés d'oxygène, de soufre, d'hydrogène et d'azote. *Ann. de chim. et de phys.* [3], t. XV, p. 408.
GÉLIS. — Préparation de l'acide dithionique et des dithionates. *Ann. de chim. et de phys.* [3], t. LXV, p. 223.
GENTELE. — Sur les molybdates. *Bull. Soc. chim.* (1861), p. 294.
GERBER. — Sur une réaction générale permettant d'obtenir des composés analogues au fer chromé. *Bull. Soc. chim.*, t. XXVII, p. 433.
GERHARDT. — Faits pour servir à l'histoire des nitrates et des nitrites. *Ann. de chim. et de phys.* [3], t. XVIII, p. 178.
GORGEU. — Sur l'acide manganeux. *Ann. de chim. et de phys.* [3], t. LXVI, p. 153.
— Sur la capacité de saturation de l'acide manganeux. *Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 177.
GRAHAM. — Sur l'isomérie de l'acide phosphorique. *Ann. de chim. et de phys.* [2], t. LVIII, p. 88.
HEEREN. — Sur la préparation de l'acide hyposulfurique. *Ann. de chim. et de phys.* [2], t. XL, p. 30.
KLEIN. — Sur les acides borotungstiques. *Ann. de chim. et de phys.* [5], t. XXVIII, p. 350.
KOPP. — Préparation et propriétés de l'acide arsénique. *Ann. de chim. et de phys.*, t. XLVIII, p. 106.
LANGLOIS. — Sur un nouvel acide du soufre. *Ann. de chim. et de phys.* [3], t. IV, p. 77.
— Nouvelles recherches sur l'acide hyperiodique et les hyperiodates. *Ann. de chim. et de phys.* [3], t. XXXIV, p. 257.
LAUTSCH. — Sur la capacité de saturation de l'acide hyperiodique. *Bull. Soc. chim.*, t. VIII, p. 30.
MARIGNAC. — Recherches sur les tungstates, les fluotungstates et les silicotungstates. *Ann. de chim. et phys.* [3], t. LXIX, p. 5.
— Recherches sur les acides silico-tungstiques. *Ann. de chim. et de phys.* [4], t. III, p. 5.
MENTSCHUKIN. — Action du chlorure d'acétyle sur l'acide pyrophosphorique. *Comptes rendus*, t. LIX, p. 295.
— Sur les acétopyrophosphates. *Bull. Soc. chim.*, t. III, p. 269.
MILLON. — Mémoire sur les combinaisons oxygénées du chlore. *Ann. de chim. et de phys.* [3], t. VII, p. 298.
— Mémoire sur l'acide iodique libre et combiné. *Ann. de chim. et de phys.* [3], t. IX, p. 400.
MITSCHERLICH. — Sur les formes cristallines des sulfates, des séléniates et des chromates. *Ann. de chim. et de phys.* [2], t. XXXVIII, p. 54.
— Mémoire sur les acides manganique, permanganique, perchlorique, et les sels formés par ces acides. *Ann. de chim. et de phys.* [2], t. XLIX, p. 113.
PARMENTIER. — Sur les silico-molybdates. *Comptes rendus*, t. XCII, p. 1234.
— Sur l'acide silico-molybdique. *Comptes rendus*, t. XCIV, p. 213.
PELIGOT. — Recherches sur l'uranium. *Ann. de chim. et de phys.* [3], t. V, p. 5 et t. XII, p. 549.
PLESSIS. — Sur une nouvelle série d'acides du soufre. *Ann. de chim. et de phys.* [3], t. XX, p. 162.
RAMMELSBERG. — Sur l'acide phosphoreux et ses sels. *Bull. Soc. chim.*, t. VII, p. 27.
— Sur la composition des hyperiodates. *Bull. Soc. chim.*, t. X, p. 232.
— Sur les hypophosphites. *Bull. Soc. chim.*, t. XVIII, p. 218.
RISLER. — Sur quelques composés analogues au fer chromé. *Bull. Soc. chim.*, t. XXX, p. 110.
G. ROUSSEAU et BRUNEAU. — Sur un nouveau mode de préparation du permanganate de baryte. *Comptes rendus*, t. XCVIII, p. 229.
G. ROUSSEAU et A. SAGLIER. — Sur la production d'un manganite de baryte. *Comptes rendus*, t. XCIX, p. 139.
SALZER. — Sur l'acide hypophosphorique et ses sels. *Bull. Soc. chim.*, t. XXIX, p. 595; t. XXXII, p. 135; t. XXXVIII, p. 180.
SCHLŒSING. — Sur la constitution des argiles. *Comptes rendus*, t. LXXVIII, p. 1438 et t. LXXIX, p. 376 et 473.

SCHULTZE. — Sur quelques molybdates cristallisés. *Bull. Soc. chim.* (1863), p. 403.
SCHUTZENBERGER. — Sur les hydrosulfites. *Bull. Soc. chim.*, t. XII, p. 121; t. XIX, p. 152 et t. XX, p. 145.
DE SENARMONT. — Expériences sur la formation de quelques espèces minérales. *Ann. de chim. et de phys.* [3], t. XXX, p. 129.
— Sur l'oxyde d'antimoine cristallisé et les antimonites. *Bull. Soc. chim.*, t. V, p. 89.
TERREIL. — Sur l'oxyde d'antimoine cristallisé et les antimonites. *Bull. Soc. chim.*, LXV, p. 81.
ULLIK. — Recherches sur l'acide molybdique et ses sels. *Bull. Soc. chim.*, t. XI, p. 229.
VACKENRODER. — Sur un nouvel acide du soufre. *Ann. de chim. et de phys.* [3], t. XX, p. 144.
WELTER et GAY-LUSSAC. — Sur un acide nouveau formé par le soufre et l'oxygène. *Ann. de chim. et de phys.* [2], t. X, p. 312.
WOHLWILL. — Remarques sur quelques sélénites et séléniates. *Rép. chim. pure*, t. II, p. 245.
WURTZ. — Sur la constitution de l'acide hypophosphoreux. *Ann. de chim. et de phys.* [3], t. XVI, p. 190.
— Sur la constitution des acides du phosphore. *Ann. de chim. et de phys.* [3], t. VII, p. 35.



TABLE DES MATIÈRES

PREMIÈRE PARTIE

CLASSIFICATION DES ÉLÉMENTS

DEUXIÈME PARTIE

MÉTAUX ET ALLIAGES, OXYDES, SULFURES, CHLORURES, ETC.

TROISIÈME PARTIE

PROPRIÉTÉS DES SELS

QUATRIÈME PARTIE

STATIQUE CHIMIQUE

CINQUIÈME PARTIE

PRINCIPAUX GENRES DE SELS



Bourloton. — Imprimeries réunies, A, rue Mignon, 2, Paris.